

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 February 2000 (09.02.00)	
International application No. PCT/AU99/00564	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 13 July 1999 (13.07.99)	Priority date (day/month/year) 14 July 1998 (14.07.98)
Applicant CORRIGAN, Penny	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 January 2000 (17.01.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Olivia RANAIVOJAONA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED  
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MISCHLEWSKI, Darryl  
P.O. Box 1254  
Camberwell, VIC 3124  
AUSTRALIEDate of mailing (day/month/year)  
09 February 2000 (09.02.00)

Applicant's or agent's file reference

## IMPORTANT INFORMATION

International application No.  
PCT/AU99/00564International filing date (day/month/year)  
13 July 1999 (13.07.99)Priority date (day/month/year)  
14 July 1998 (14.07.98)

Applicant

FOOD &amp; PACKAGING CENTRE MANAGEMENT LIMITED et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ,  
TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until **31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

Olivia RANAIVOJAONA

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MISCHLEWSKI, Darryl  
P.O. Box 1254  
Camberwell, VIC 3124  
AUSTRALIE

Date of mailing (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference	
International application No. PCT/AU99/00564	International filing date (day/month/year) 13 July 1999 (13.07.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 July 1998 (14.07.98)
Applicant FOOD & PACKAGING CENTRE MANAGEMENT LIMITED et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 July 1998 (14.07.98)	PP 4637	AU	09 Augu 1999 (09.08.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Juan Cruz  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

M-11

## PATENT COOPERATION TREA

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

REC'D 11 FEB 2000

WIPO

PCT

Applicant's or agent's file reference Grape Film	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416).	
International application No. <b>PCT/AU 99/00564</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 13 July 1999	Priority Date ( <i>day/month/year</i> ) 14 July 1998
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC  <b>Int. Cl.<sup>7</sup> B65D 81/28, 65/42, 25/02, 25/14, 5/56, B65B 25/04, A23L 3/3418</b>		
Applicant <b>FOOD &amp; PACKAGING CENTRE MANAGEMENT LIMITED et al.</b>		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.																								
2.	<p>This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of sheet(s).</p>																								
3.	<p>This report contains indications relating to the following items:</p> <table border="0"> <tr> <td>I</td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Basis of the report</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td>VIII</td> <td><input type="checkbox"/></td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>	I	<input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report	II	<input type="checkbox"/>	Priority	III	<input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	IV	<input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention	V	<input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	VI	<input type="checkbox"/>	Certain documents cited	VII	<input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application	VIII	<input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application
I	<input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report																							
II	<input type="checkbox"/>	Priority																							
III	<input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																							
IV	<input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention																							
V	<input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																							
VI	<input type="checkbox"/>	Certain documents cited																							
VII	<input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application																							
VIII	<input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application																							

Date of submission of the demand 17 January 2000	Date of completion of the report 31 January 2000
Name and mailing address of the IPEA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929	Authorized Officer  <b>STEPHEN CLARK</b> Telephone No. (02) 6283 2164

**I. Basis of the report****1. With regard to the elements of the international application:\***

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description,        pages , as originally filed,  
   pages , filed with the demand,  
   pages , filed with the letter of .
- ☐ the claims,        pages , as originally filed,  
   pages , as amended (together with any statement) under Article 19,  
   pages , filed with the demand,  
   pages , filed with the letter of .
- ☐ the drawings,        pages , as originally filed,  
   pages , filed with the demand,  
   pages , filed with the letter of .
- ☐ the sequence listing part of the description:  
   pages , as originally filed  
   pages , filed with the demand  
   pages , filed with the letter of .

**2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.**

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

**3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, was on the basis of the sequence listing:**

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

**4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:**

- ☐ the description,        pages
- ☐ the claims,        Nos.
- ☐ the drawings,        sheets/fig.

**5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\***

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims 1-5	YES
	Claims	NO
Inventive step (IS)	Claims 1-5	YES
	Claims	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-5	YES
	Claims	NO

**2. Citations and explanations (Rule 70.7)****NOVELTY (N), INVENTIVE STEP (IS), INDUSTRIAL APPLICABILITY (IA) Claims 1-5**

None of the citations alone, or in combination, disclose all of the features of any of the claims.

In particular, the blend of polymers with one having a water transmission rate substantially different to one of the other polymers, when combined with an antifungal agent activated by the presence of water, is not disclosed. Neither is it obvious to combine the documents to achieve such an outcome.

The closest art is EP 832916 which appears to combine the same polymers, as found in the description of the instant application, but does so with the aim of providing appropriate oxygen or carbon dioxide transmission rates. The film produced in this citation is used in packaging foods and includes other products, but none of the mentioned products includes antifungal agents.

The use of antifungal agents is relatively common, but to combine the antifungal agents of the other citations with the above EP document there would need to be an indication that the EP film is being used for its water transmission rate differential rather than its gas transmission rates. As this is not disclosed then I must consider it non-obvious to a person skilled in the art to combine any of the citations to disclose all the features of any of claims 1-5.

The invention is considered to be industrially applicable.

Q2  
**PCT**

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>B65D 81/28, 65/42, 25/02, 25/14, 5/56,</b> <b>B65B 25/04, A23L 3/3418</b>		<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 00/03930</b>
			<b>(43) International Publication Date:</b> 27 January 2000 (27.01.00)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/AU99/00564 <b>(22) International Filing Date:</b> 13 July 1999 (13.07.99)  <b>(30) Priority Data:</b> PP 4637 14 July 1998 (14.07.98) AU  <b>(71) Applicant (for all designated States except US):</b> FOOD & PACKAGING CENTRE MANAGEMENT LIMITED [AU/AU]; John Street, Hawthorn, VIC 3122 (AU).  <b>(72) Inventor; and</b> <b>(75) Inventor/Applicant (for US only):</b> CORRIGAN, Penny [AU/AU]; Normanby Road, Clayton, VIC 3169 (AU).  <b>(74) Agent:</b> MISCHLEWSKI, Darryl; P.O. Box 1254, Camberwell, VIC 3124 (AU).		<b>(81) Designated States:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Published</b> With international search report.	
<b>(54) Title:</b> BIOCIDAL PACKAGING SYSTEM			
<b>(57) Abstract</b>  A liner for a table grape box consists of a polymer blend of low density polyethylene and a copolymer of ethylene and vinyl alcohol. The film incorporates sodium metabisulfite. In response to the moisture present in the box sulfur dioxide is released at a constant rate without the usual bleaching and health problems associated with excess generation of sulfur dioxide. The film can be co-extruded with a layer of polyethylene.			

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		



## Biocidal Packaging System

This invention relates to improvements in retarding unwanted biological growth in food packaging particularly in retarding fungal or mould growth in packaged fruit especially table grapes.

### Background to the invention

Where table grapes are stored for prolonged periods or where they are transported over long distances, the continued or repeated application of a fungicide to slow the growth of Botrytis mould is required.

Australian patent 565243 disclosed incorporating a fungicide in a packaging film of polyethylene and heating the film to release the fungicide. Australian patent 646013 discloses a wrapping film for use in retarding fungal decay of citrus fruits which incorporates a fungicide in a first resin layer of a high melt temperature [170-240°C] and then blending it with a second resin of lower melt temperature. This ensures that the fungicide is released slowly.

In Australia the current method of control is to package table grapes in a waxed corrugated cardboard box having an inner plastic liner bag. A sulphur dioxide releasing pad or sachet is placed inside the package. Such a system is disclosed in USA patent 3559562. Although this has given satisfactory results there are a number of disadvantages. The rate of release of sulfur dioxide is not well controlled especially if there are temperature fluctuations during storage. High levels of Sulfur dioxide cause bleaching of the grapes with the consequence that their sale price is lowered. Further, high residue levels of sulfite in the grapes can cause health problems for a proportion of the population. Another difficulty with the present method is the localized release of sulfur dioxide within the package resulting in considerable variation of sulfur dioxide concentration.

It is an object of this invention to provide a means of releasing sulfur dioxide at a constant or zero order rate so that a minimally effective dosage rate can be achieved to reduce the disadvantages of using sulfur dioxide.

**Brief description of the invention**

To this end the present invention provides a block, pad or film of a polymer blend which contains at least one polymer having a substantially different water transmission rate to at least one other polymer in the blend and there being  
5 dispersed through the polymer blend an antifungal agent activated by the presence of moisture.

This invention is predicated on the discovery that the release rate of water activated fungicides such as sodium metabisulfite can be controlled by controlling the proportions of polymers having high and low water transmission rates. This  
10 invention is predicated on the realisation that there are two polymer properties which affect the release rate of sulfur dioxide, the rate at which water particularly water vapour penetrates the polymer to contact the bisulfite and the rate of transmission of the sulfur dioxide through the polymer. This discovery means that slow release preparations can now be provided that have a lower release of sulfur  
15 dioxide without being below the concentration which inhibits fungal growth. The release rate can also be adjusted to suit the rate required by different fruit varieties. The property of the polymers most useful in determining the blend components is the water vapour transmission rate [WVTR]

Where the water activated fungicide is sodium metabisulfite the polymer blend  
20 preferably is processable at temperatures below 150°C which is the decomposition temperature of the sodium metabisulfite. Potassium metabisulfite as the fungicide allows processing temperatures below 190 °C to be used but it has a slower release rate and a lower overall conversion per mole.

The polymer blend is preferably an olefine polymer with a polymer containing  
25 hydrophilic groups. The ratio of hydrophobic to hydrophilic polymer can be determined by simple trials. Preferably the polymer blend includes an ethylene/vinyl alcohol copolymer [EVA] as the polymer with high release rate and a linear low density polyethylene[LLDPE] as the polymer with a low water release rate. A blend of these two polymers EVA / LLDPE within the range of 30:70 to  
30 80:20 is usually effective. Preferred blends contain equal amounts of EVA and LLDPE or 70% EVA and 30% LLDPE .

The fungicide can be any active fungicide that allows the active agent to migrate through the polymer in a sustained manner. Water activated fungicides are preferred for the polymer blend of this invention. Sulfur dioxide generating agents are preferred and in particular bisulfite compounds the most preferred being sodium metabisulfite. The metabisulfite is in finely divided form, but there is no criticality to the particle size of the compound. The amount of the metabisulfite in the polymer blend must be sufficient to maintain a sustained release of sulfur dioxide over a period of up to 8 weeks. Usually a content of 10% to 30% by weight has been found to be adequate.

The metabisulfite can be mixed with one of the polymer components and then blended with the second polymer. This is not critical and the lower processing temperature is the key to selecting the steps in blending. With EVA / LDPE blends it is preferred to form a master batch of metabisulfite with EVA and then blend this with LDPE in the desired ratio to form the film.

The film of this invention can be used as a single film or as one layer in a laminate or coextruded multilayer film. The reason for doing this can be to improve the strength of the film, its printability or to modify the water transmission rates of the film. It is preferred to coextrude the EVA/LDPE blend containing the metabisulfite with LDPE. The LDPE layer provides a better printing surface and becomes the outside layer and decreases the penetration of water vapour from outside of the box.

In another aspect of this invention there is provided a package for transporting and storing fruit preferably table grapes which includes

1. a container ;
2. optionally a water absorbent material lining said container;
3. optionally, a plastic liner between the container walls and said absorbent material;
4. disposed adjacent the fruit a film pad or block of a polymer blend containing a moisture activated antifungal agent wherein the polymer includes at least one polymer having a water transmission rate substantially different to that of at least one other polymer of said blend.

It has been found that the presence of a water absorbent material such as corrugated paper wadding appears to stabilize the release rate of sulfur dioxide presumably by reducing the humidity levels in the container. Some wadding materials may also act as a sink for sulfur dioxide.

5

## **Detailed description of the invention**

### **Example 1**

Polymer blends of 30% Low density polyethylene [LDPE] with 70 % of a  
10 copolymer of ethylene and vinyl alcohol[EVA] {liner 1}and 50% LDPE with 50%  
EVA,[liner 2] each containing 15% sodium metabisulfite, were formed into film and  
converted to liner bags for grape boxes.

These were then tested as box liners in a field trial using Thompson seedless  
grapes. Grapes picked the previous day and stored in the cool room were packed  
15 in boxes with conventional high density polyethylene liners [HDPE] and the liners  
of this invention. All boxes were returned open to the coolroom and left till the  
grapes reached <2°C. Bags were then closed and the lids added with addition of  
SO<sub>2</sub> pads to the conventionally lined boxes and corrugated wadding as required.  
The 54 boxes were loaded onto a pallet and trucked overnight. On arrival they  
20 were split into sub-trials and subjected to two different storage regimes

1. a temperature profile simulating air freight from Melbourne to an Asian destination
2. a temperature profile simulating sea freight from Melbourne to an Asian destination

### **25 Air freight simulation**

The treatments in this subtrial were

- AA PE liner with SO<sub>2</sub> pad [Oskuvid] plus corrugated wadding
- AB PE liner with corrugated wadding
- AC liner 1 with corrugated wadding
- 30 AD liner 2 with corrugated wadding

Each treatment had six replicates [24 boxes in all]

On arriving from the overnight trucking the boxes were placed in a holding bay and left at ambient temperatures for two days. The temperature in the boxes reached about 17 °C. the boxes were then placed in a coolroom at 2-3 °C for 10days.

SO<sub>2</sub> levels in half the boxes were measured several times during storage including when at the high temperature [see figure 1]. The higher temperatures increased the SO<sub>2</sub> release rates from liners 1 and 2 and more so from 1 [AC] than 2 [AD]. The release rates dropped rapidly with temperature when returned to the cool room. In contrast the SO<sub>2</sub> pad AA showed a marked increase in SO<sub>2</sub> levels after return to the cool room due to condensation inside the pads [see figure 1].

At the end of the storage period the grapes were removed, weighed and three bunches from each box taken for assessment for rot and stem condition. These bunches were from the top centre, top corner and bottom corner positions in the box. After a further three days storage at 21 °C these bunches were again assessed for rot bleach and stem condition.

#### Ex-store assessment

**Table 1** Quality assessment parameters on removal from cold storage

treatment	% rot	Stem condition	Average weight of grapes [kg]
AA	0	1.4	10,12
AB	0	2.6	10.11
AC	0	1.6	10.06
AD	0	1,7	9.88

The weights measured indicate that liner 2 may not be a sufficient water barrier although the stem condition is not significantly different from the other treatments.

#### Ex-marketing assessment

**Table 2** Quality assessment after 3days at 20 °C

Treatment	% bleach [berries]	% rot	Stem condition	SO <sub>2</sub> exposur [ppm.days]
AA	5.9	0	2.1	218
AB	0	2.8	4.3	0

AC	9.3	0.1	3.8	136
AD	10.0	0.1	4.4	23
LSD [ $p < 0.05$ ]	5.0		0.8	

Bleach in the bunches taken from different positions in the box were also analysed.

5 **Table 3** Bleach levels at different box positions

Position	AA	AC	AD
Top centre	8.8	9.9	9.4
Top corner	4.8	8.5	9.8
Bottom corner	4.0	9.5	10.8

LSD [ $p < 0.05$ ] = 6.1

All the SO<sub>2</sub> treatments were successful in preventing the growth of rots, however despite the measured differences in SO<sub>2</sub> levels delivered in the different treatments, there was no statistical difference in the total amount of of bleach observed. Liners 1 and 2 both delivered SO<sub>2</sub> in a more even manner throughout the box as no positional differences were observed. In contrast the oskuvid pad [AA] caused greater bleaching in the top centre than in the bottom bunch. Previous trials have shown that pads show a distinct gradient with high levels at the top near the pad and low levels at the bottom of the box.

15

### Sea Freight Temperature simulation

Treatments in this sub trial were

- SA PE liner with SO<sub>2</sub> pad [Oskuvid] plus corrugated wadding
- SB PE liner with corrugated wadding
- 20 SC liner1 with corrugated wadding
- SD liner 2 with corrugated wadding
- SE liner 1 with no added wadding

On arriving in Melbourne after the overnight trucking these boxes were placed in a coolroom at 5 °C for two days, then moved to a coolroom at 2-3 °C for 4 weeks.

SO<sub>2</sub> levels in half the boxes were measured several times during storage. These are shown in figure 2.

From the graph comparing SC with SE it is clear that the wadding has a large effect on SO<sub>2</sub> levels in the packaging. This may be due to absorption of sulfur dioxide by the wadding and/or to the wadding modifying humidity levels.

At the end of the storage period grapes were removed and four bunches were taken from four different positions in each box for assessment of rot and stem condition. After a further 3 days storage at 21 °C, these bunches were again assessed for rot, bleach and stem condition. A more detailed bleach assessment was also undertaken to assess severity of bleach as well as the % of bleached grapes [by weight]. For each bunch the bleached grapes were separated into three groups representing severity of bleach:

1. < 10% of grape surface area
2. < 25% and > 10% of grape surface area
3. > 25% of grape surface area

These were then weighed and calculated as a % of the bleached grapes.

#### Ex-store assessment

**Table4** Quality assessment parameters on removal from cold storage

treatment	% rot	Stem condition	Average weight of grapes [kg]
SA	0	1.25	10.05
SB	1.84	3	10.39
SC	0	1.33	10.00
SD	0.16	1.54	9.92
SE	0	1.71	9.97

Again liner 2 is showing greater water loss than the conventional treatments. All the treatments with c successfully controlled the growth of Botrytis.

#### Ex-Marketing assessment

**Tabl 5** Quality assessment after 3days at 20 °C

Treatment	%bleach [berries]	Bleach [severity]	% rot	Stem condition	SO <sub>2</sub> exposure [ppm.days]
SA	22.7	0.398	0	2.3	351
SB	0	0	12.7	4.7	0
SC	16.5	0.188	0.2	3.5	67
SD	8.4	0.093	0.2	3.6	25
SE	39.6	0.539	0	3.5	236
LSD [p<0.05]	6.3	0.82		0.76	

The positional effects are shown in table 6

**Table 6** Bleach severity according to bunch position in box

	SA	SC	SD	SE
Top centre	0.54	0.20	0.07	0.46
Top corner	0.41	0.14	0.10	0.57
Middle	0.33	0.15	0.05	0.52
Bottom corner	0.31	0.26	0.16	0.61

LSD[p<.05] = 0.16 [for comparing across treatments]

5 = 0.17 [ for comparing within treatments]

The bottom bunches of liner 1 without wadding were the most severely bleached. Liner 2 was the most effective at controlling rot whilst minimising bleaching. It is surprising that bleaching was observed at such low SO<sub>2</sub> levels. Temperature may have a significant effect on susceptibility to bleaching since these grapes were not stored at the preferred 0 °C.

### Example 2

In this example bags composed of film containing the polymer blend of this invention were trialled.

15 The two bags made in accordance with the invention were formed by co-extruding a 20micron film of LDPE onto a 50 micron film of a 70/30 EVA/LDPE polymer matrix containing sodium metabisulfite.



Bag1 contained 12% sodium metabisulfite

Bag 2 contained 15% sodium metabisulfite

The active layer was on the inside and the LDPE layer on the outside of each bag to reduce water loss from the grapes.

- 5 Bags were prepared for 10 kg boxes of Thomson Seedless and Red Globe grapes and boxes were also prepared using a commercially available SO<sub>2</sub> releasing pad and control boxes with no SO<sub>2</sub> treatment.

The boxes were also seeded with five *Botrytis* infected berries so that the effectiveness of the SO<sub>2</sub> levels could be tested in relation to the inhibition of the spread of infection from these berries.

Two trials were carried in a simulated sea freight temperature profile as follows:

5 °C for 2 days [farm to ship]

2-3 °C for 4 weeks [ship]

20 °C for 3 days [marketing]

- 15 The first trial used Thompson Seedless and the second trial used Red Globe grapes.

#### **Thompson Seedless trial.**

When the boxes were opened the seeded berries were located and the number of adjacent infected berries were counted and the averages are shown in table 7

20 **Table7**

treatment	Average count
Bag 1	0.4
Bag 2	0.2
Commercial pad	0.5
control	4.6

The bags of this invention were just as effective as the commercial pad in preventing spread of infection.

- 25 The % rot and stem condition were also evaluated using four bunches of grapes taken from strategic positions in the box. The results upon removal from cold storage [ship]are shown in table 8

**Tabl 8**

Tr atment	% Rot	Stem Condition
Bag 1	0.08	1.88

Bag 2	0.15	1.83
Commercial pad	0.11	1.92
Control	5.89	2.38
LSD	2.02	

These quality parameters as well as bleaching damage were assessed again after a further 3 days storage at 20 °C [marketing] and the results are shown in table 9

5

10

15 **Table 9**

Treatment	Total rot	% Bleach	Bleach Severity	Stem Condition
Bag 1	2.3	16.6	0.171	4.4
Bag2	4.0	16.7	0.173	4.5
Commercial pad	0.5	30.7	0.423	3.7
Control	15.4	na		
LSD	4.53	6.31	0.086	

na= not assessed

The lower levels of SO<sub>2</sub> produced in the bags of this invention result in less bleaching and severity of bleaching compared to the commercial sachet which did give a slightly better performance in terms of % rot and stem condition.

20

Figure 3 charts the average SO<sub>2</sub> levels over the period of the trial. The levels for the commercial pad peaked at 33ppm during the first 6 days.

Sulphite residue tests were also carried out. A bunch was removed from near the top of the box and stored at room temperature for 2 days prior to analysis. Three measurements on each of the two inventive bags were made and also on the commercial pad. All measurements from the bags of the invention were 0 but the commercial pad resulted in a reading of 8.64ppm.

25

### Red Globe Trial

There was little spread of infection in any of the boxes.

Quality was assessed on removal from the cool store and are shown in table 10.

**Table 10**

Treatment	% Rot	Stem Condition
Bag 1	1.39	1.58
Bag 2	2.63	1.92
Commercial pad	0.52	1.75
Control	17.77	1.92
LSD	6.51	0.42

5

These quality parameters as well as bleaching damage were assessed again after a further 3 days storage at 20 °C [marketing] and the results are shown in table 11

**Table 11**

Treatment	Total rot	% Bleach	Bleach Severity	Stem Condition
Bag 1	13.25	19.9	0.23	4.25
Bag2	10.01	0		3.79
Commercial pad	0.65	34.6	0.58	2.42
Control	55.3	Na		4.88
LSD	10.3	18.4	0.355	0.61

10 na= not assessed

Sulphite residue tests were also carried out. A bunch was removed from near the top of the box and stored at room temperature for 2 days prior to analysis.

Readings of 12.4 and 8.1 mg/L sulfite were obtained from 2 of the boxes

15 containing commercial pads. All measurements from the bags of the invention were 0.

Figure 4 is a chart of the SO<sub>2</sub> levels over the period of the red globe trial. This clearly shows why the bags of the invention result in less damage to the grapes and yet achieve an even release of SO<sub>2</sub>.

20

From the above it can be seen that the present invention can minimise bleach damage without compromising the retardation of rot.

**CLAIMS**

1. A package for transporting and storing fruit preferably table grapes which includes

a) a container ;

5 b) optionally a water absorbent material lining said container;

c) optionally, a plastic liner between the container walls and said absorbent material;

d) disposed adjacent the fruit, a film pad or block of a polymer blend containing a moisture activated antifungal agent wherein the polymer includes at least one  
10 polymer having a water transmission rate substantially different to that of at least one other polymer of said blend.

2) A block, pad or film of a polymer blend which contains at least one polymer having a substantially different water transmission rate to at least one other  
15 polymer in the blend and there being dispersed through the polymer blend an antifungal agent activated by the presence of moisture.

3) A block pad or film as claimed in claim 2 wherein the polymers in the blend are chosen on the basis of sulfur dioxide transmission rates which are above the  
20 concentration which inhibits fungal growth but below 5ppm.

4) A liner film for use in packaging table grapes said film including a major portion of an ethylene /vinyl alcohol copolymer, a minor portion of a low density polyethylene and an effective amount of an antifungal agent preferably from 10  
25 to 30% of sodium metabisulfite.

5) A packaging film as claimed in claim 4 which is one layer of a multi layer film.

30

FIG. 1

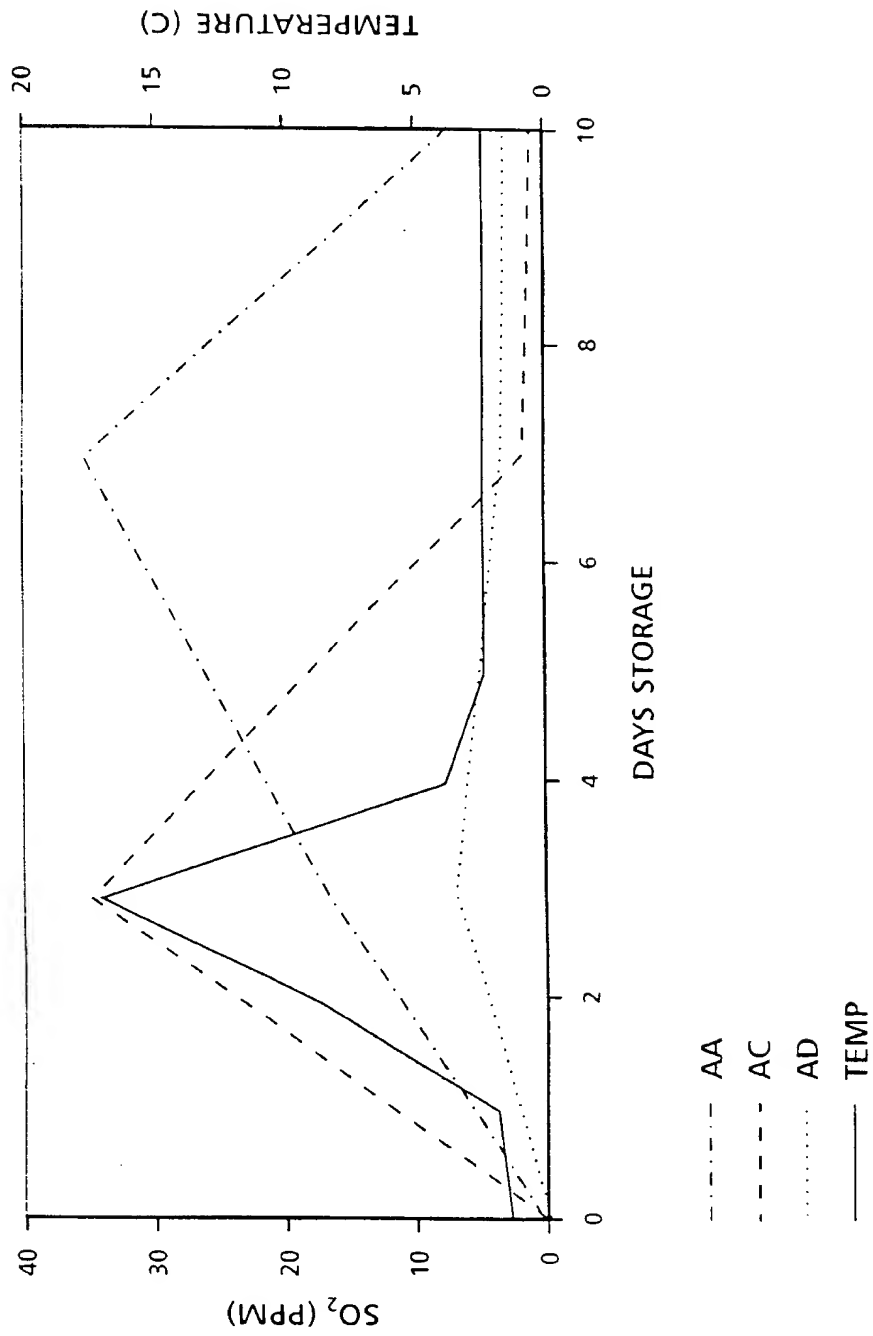
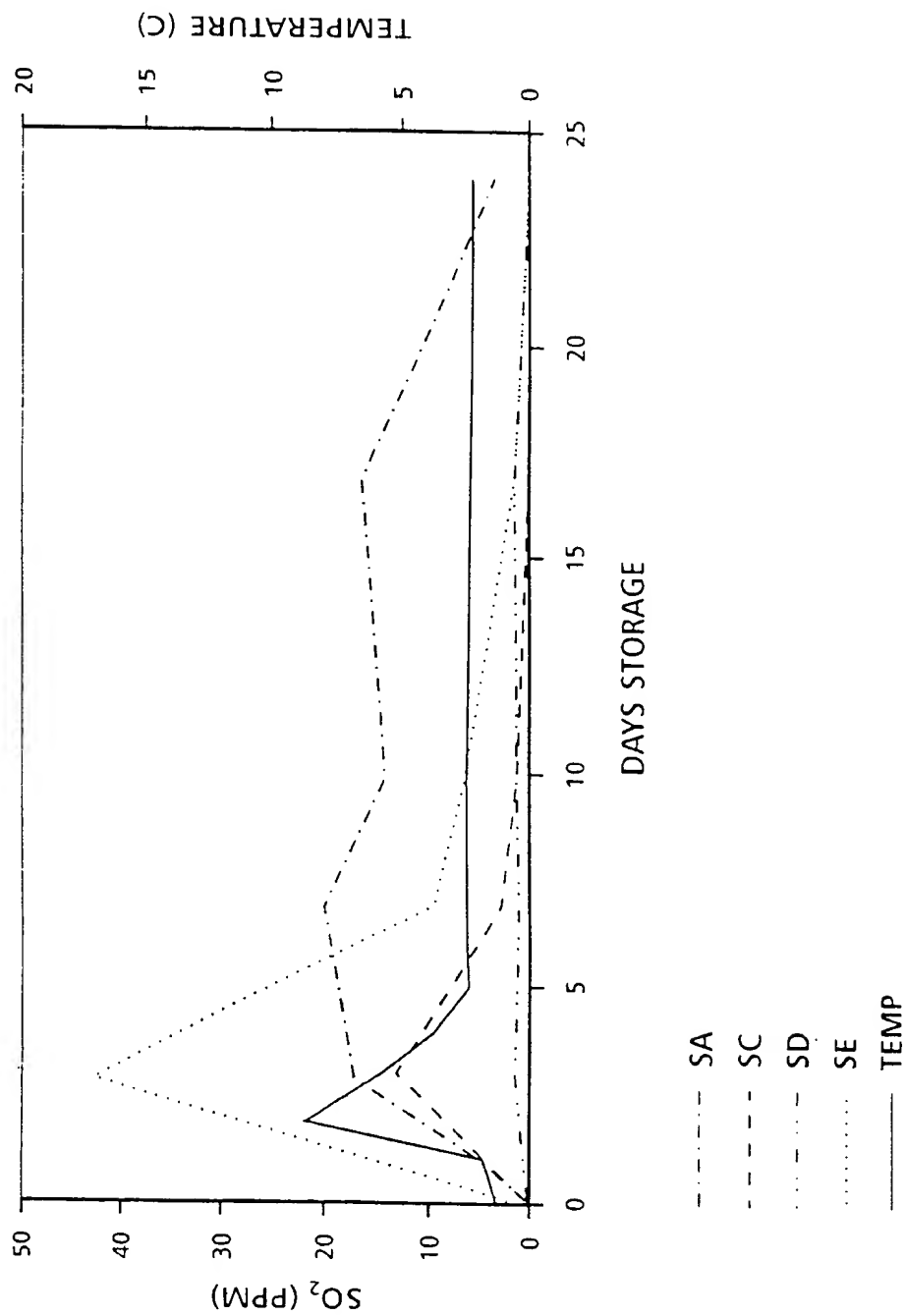


FIG. 2



3 / 4

FIG. 3

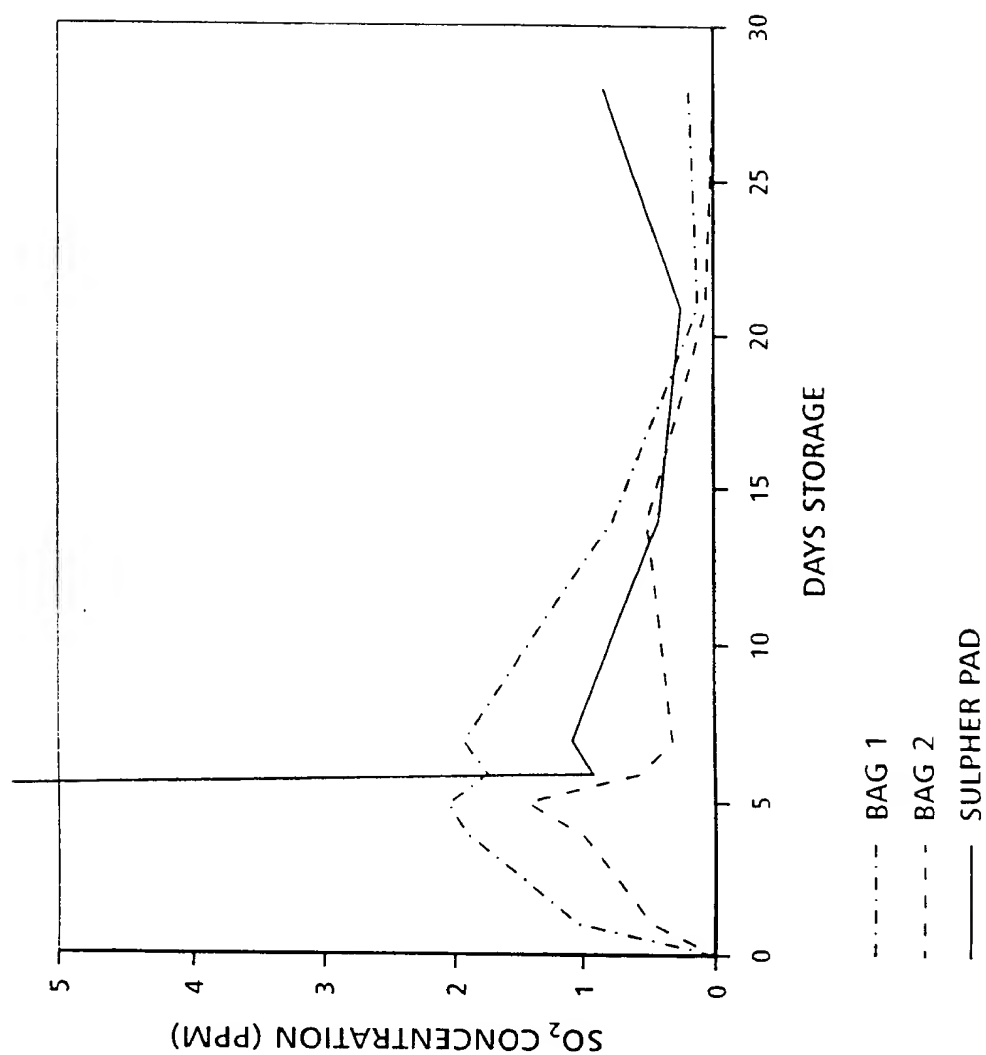
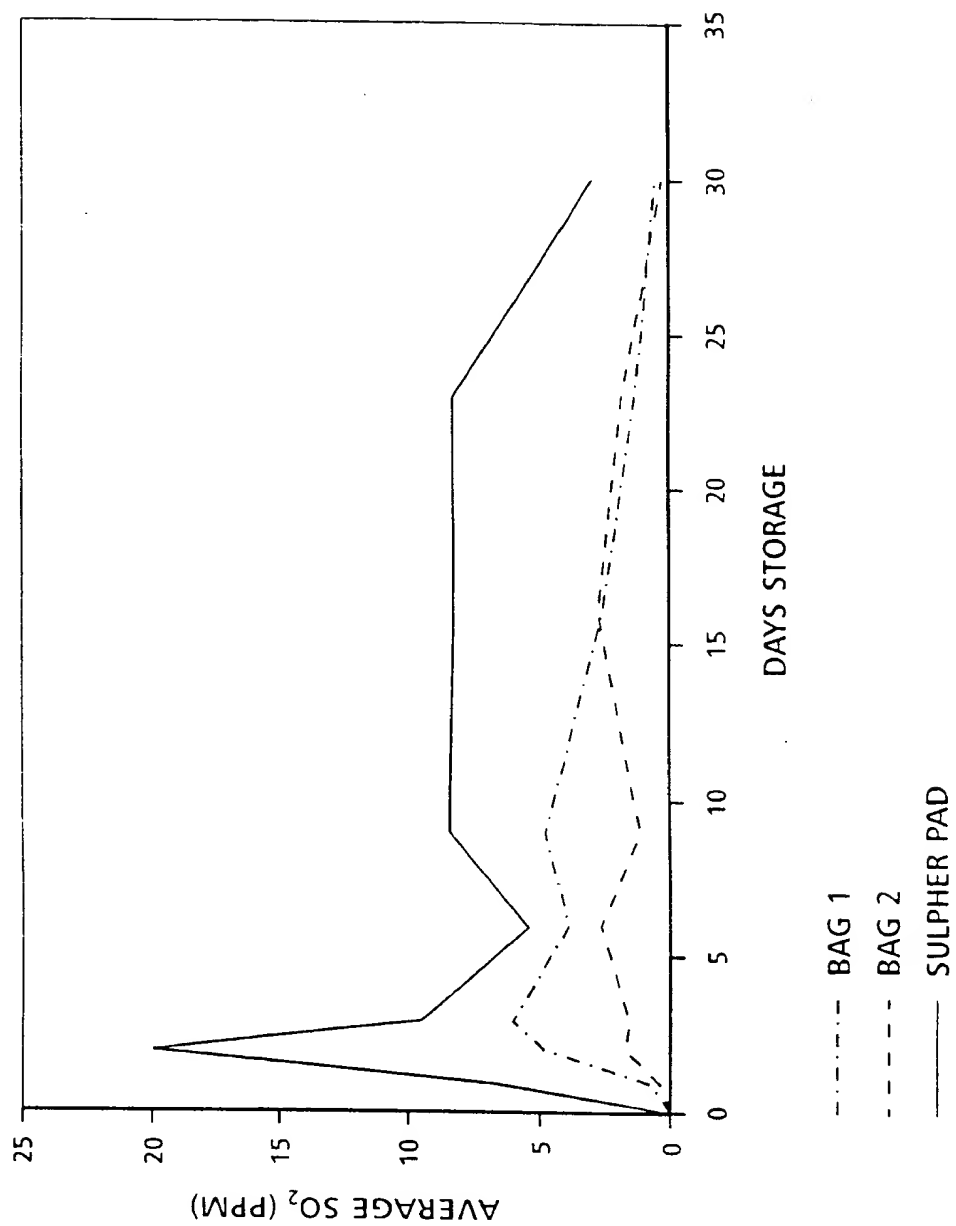




FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/AU 99/00564**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>				
Int Cl <sup>6</sup> : B65D 81/28, 65/42, 25/02, 25/14, 5/56, B65B 25/04, A23L 3/3418				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B65D, B65B 25/02, 25/04, B32B 27/-, A23L 3/-, A23B 7/-				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPAT (fung:, antifung:, mould:, mold:, bacter:, botrytis, moisture, water, H <sub>2</sub> O, metabisul:, inhibit:, preserv:, retard:, liner#, pad#, film#, lining#, liner#, fruit#, grape#)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y	EP 832916 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KK) 1 April 1998 See whole doc. Particularly pp 3,4	1,2 3-5		
Y	US 3559562 A (CARLSON et al) 2 February 1971 See whole doc	3-5		
Y	FR 2467795 A (ILLOUZE) 30 April 1981 See whole doc.	3-5		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex</span> </div>				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search 12 August 1999		Date of mailing of the international search report <b>20 AUG 1999</b>		
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200 WODEN ACT 2606 AUSTRALIA Facsimile No.: (02) 6285 3929		Authorized officer  <b>STEPHEN CLARK</b> Telephone No.: (02) 6283 2164		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU 99/00564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5639466 A (FORD et al) 17 June 1997 See whole doc.	1-5
A	Patent Abstract of Japan, M-1460, page 5, JP 05-92533 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 16 April 1993	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No.

PCT/AU 99/00564

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
EP	832916	JP	10330573				
US	5639466	DE	19506395	JP	7258526	EP	810824
		WO	96/25855				
END OF ANNEX							

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-252376

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/00	K A A			
A 0 1 N 59/00		B		
61/00		B		
C 0 8 J 5/00				
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-69982

(22) 出願日 平成6年(1994)3月15日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 杉浦 晃治

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

(72) 発明者 鈴木 孝司

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性熱可塑性樹脂成形体

(57) 【要約】

【目的】無機系抗菌剤の本来の抗菌特性を有効に利用して、樹脂成形体が嵩高い形状を有する場合であっても、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を提供する。

【構成】メルトインデックスが10g/10min以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなる抗菌性熱可塑性樹脂成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】メルトインデックスが10g/10min以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無機系抗菌剤を配合した熱可塑性樹脂からなる抗菌性熱可塑性樹脂成形体に関する。更に詳しくは、安定して抗菌効果を示す抗菌性熱可塑性樹脂成形体に関するものであり、得られた成形体は防かび、防藻又は抗菌性を必要とされるプラスチック製品として使用することが可能なものである。

## 【0002】

【従来技術】従来から無機系抗菌剤として、銀や銅等の抗菌性を示す金属を活性炭、アバタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性に優れ、しかも耐熱性に優れた特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又は各種形状の成形体等に加工し、各種用途に用いられている。

【0003】しかし、これら無機系抗菌剤を添加した抗菌性樹脂組成物はフィルム状及び繊維状などに成形する場合では無機系抗菌剤粒子が樹脂表面に露出する確立が高いため、樹脂組成物100重量%に対し数重量%程度、例えば1重量%の添加量を配合し、公知の方法で成形するのみで十分な抗菌効果が発揮されるが、射出成形、押し出し成形などで得られる嵩高い形状を有する一般的な樹脂成形体では、単に無機系抗菌剤を公知の方法で樹脂に配合し成形するのみでは樹脂成形体の表面に抗菌剤を頭出しさせることは困難であり、抗菌剤が有する本来の抗菌効果を十分に発揮させることができないという問題があり、その改善が望まれている。無機系抗菌剤は樹脂に対し分散性よく混合し、しかも表面に頭だしさせなければ抗菌効果が充分発揮されない。射出又は押し出し成形体のみならず繊維又はフィルム状でも太い繊維や厚いフィルムに成形する場合では同様の傾向がみられ、その内部に無機系抗菌剤を偏って含有させやすいため十分な抗菌性が得られないと考えられている。十分な抗菌効果を得るためには抗菌剤を多く添加すればよいが、経済的ではないし、樹脂本来の他の物性を損ないかねない。

【0004】一方、無機系抗菌剤をワックス類と混合し、混合により生じる熱又は/及び加熱により溶けた該ワックス類で無機系抗菌剤を被覆した無機系抗菌剤粒子の樹脂用マスターバッチを樹脂に練り混むことにより、変色を防止し、安定した抗菌力を得る方法が提案されている（特開平3-215527）。しかし、これもワッ

クス類と単に混合しただけでは十分な抗菌効果が得られず、根本的な問題の解決には至っていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は無機系抗菌剤の本来の抗菌特性を有効に利用して、樹脂成形体が嵩高い形状を有する場合であっても、優れた抗菌性を発揮することができる熱可塑性樹脂成形体を提供することを課題とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、無機系抗菌剤を添加する熱可塑性樹脂としてメルトインデックスが10g/10min以上の樹脂を用いることが極めて有効であることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はメルトインデックスが10g/10min以上である熱可塑性樹脂と無機系抗菌剤からなる配合物を成形してなることを特徴とする抗菌性熱可塑性樹脂成形体である。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

## ○メルトインデックス

メルトインデックス（以下MIと略し、単位はg/10minとする）は、熱可塑性樹脂の溶融時における流動性を表す尺度であり、メルトフローレート（MFR）などと同義語であり、ASTMD1238やJISK7210に規定された押出型プラストメーターを用いて、一定の温度、圧力でオリフィスから熱可塑性樹脂材料を押し出し、押し出された量を10分間当たりのグラム数に換算して表した数値である。一般にMIの値が大きい樹脂ほど、溶融時の流動性や加工性が良好であるが、引っ張り強さ、耐ストレスクラッキング性などが低下する。本発明に用いる熱可塑性樹脂のMIは10g/10min以上であり、樹脂特性を損なわず、抗菌性を高める上で好ましくは20g/10min以上であり、樹脂成形体の抗菌力を特に高める上では25g/10min以上がより好ましい。

## 【0008】○熱可塑性樹脂

本発明における熱可塑性樹脂は、天然性樹脂、合成樹脂又は半合成樹脂の何れであってもよい。具体的な樹脂としてポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリビニルアルコール、EVA、セルロース系プラスチック、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネイト及びシリコン樹脂等がある。

【0009】これら熱可塑性樹脂は単品でなく他の樹脂及びラバーなどとブレンドすることもできる。その好ましい配合割合は、熱可塑性樹脂100重量部当たり10重量部迄である。さらに、熱可塑性樹脂の物性を改善するために、必要に応じて種々の他の添加剤を混合するこ

ともできる。具体例としては顔料、染料、酸化防止剤、耐光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤、耐衝撃強化剤、ガラス繊維、防湿剤及び増量剤などがある。また、無機系抗菌剤以外に有機系抗菌・防カビ剤を別に添加することにより効果の速効性、効力増加をはかることもできる。これらの添加剤の好ましい配合割合は熱可塑性樹脂100重量部当たり10重量部迄である。

#### 【0010】○無機系抗菌剤

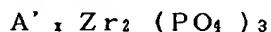
本発明における無機系抗菌剤は、銀及び銅等の抗菌性を有する金属イオンとして知られている抗菌性金属イオンを担持させた無機化合物であれば特に制限はなく、抗菌性金属イオンを担持させる無機化合物としては、例えば以下のものがある。即ち、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル等の無機系吸着剤、ゼオライト、ハイドロキシアパタイト、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、チタン酸カリウム、含水酸化ビスマス、含水酸化ジルコニウム、ハイドロタルサイト等の無機イオン交換体がある。これらの無機化合物に抗菌性金属イオンを担持させる方法には特に制限はなく、今までに知られた担持方法はい\*



( $M^1$  は銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ビスマス、バリウム、カドミウム又はクロムから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、 $A$ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 $M^2$  は4価金属であり、 $n$ は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 $a$ 及び $b$ はいずれも $1 + m = 1$ を満たす正数である。但し、 $1$ は $M^1$  の価数であり、 $m$ は $A$ の価数である。)

【0012】上記一般式〔2〕で示される化合物は、アモルファス又は空間群R3Cに属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を作る化合物を表す。本発明に用いるリン酸塩系抗菌剤としては、日光に暴露したときの変色が少ないことから、3次元網目状構造を有する結晶性化合物が好ましい。上記一般式〔2〕における $M^1$  は、いずれも防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属として知られたものであり、これらの中で銀は、安全性の他、防かび、抗菌性及び防藻性を高めることができる金属として特に有効である。

【0013】上記一般式〔2〕における $A$ は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属イオン又は水素イオンがあり、これらの中で、化合物の安定性及び安価に入手できる点からカリウム、ナトリウム、アンモニウムイオン及び水素イオンが好ましいものである。 ※



\* ずれも採用でき、例えば物理吸着又は化学吸着により担持させる方法、イオン交換反応により担持させる方法、結合剤により担持させる方法、抗菌性金属化合物を無機化合物に打ち込むことにより担持させる方法、蒸着、溶解析出反応、スパッタ等の薄膜形成法により無機化合物の表面に抗菌性金属化合物の薄層を形成させることにより担持させる方法がある。

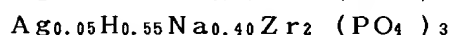
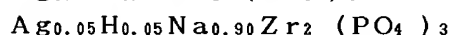
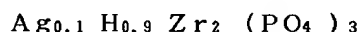
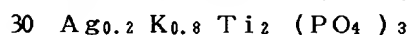
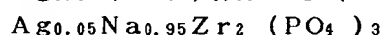
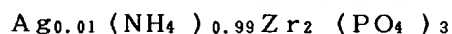
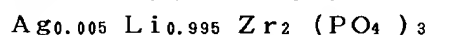
【0011】上記の無機化合物の中で、無機イオン交換体は抗菌性金属イオンを強固に担持できることから好ましく、特に下記一般式〔1〕で示されるリン酸ジルコニウム塩系無機イオン交換体は好ましい化合物であり、特に好ましい抗菌剤は下記一般式〔2〕で示される化合物である。



( $A$ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン又は水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 $M^2$  は4価金属であり、 $n$ は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、 $b$ は $m = 1$ を満たす正数である。但し、 $m$ は $A$ の価数である。)

※【0014】上記一般式〔2〕における $M^2$  は、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは、特に好ましい4価金属である。

【0015】上記一般式〔2〕のリン酸塩系化合物の具体例として、以下のものがある。



及び上記化合物1モル当たりの銀イオンの電荷量と同じ電荷量になるようにしながら、上記各式における $Ag$ を $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Pb$ 、 $Hg$ 、 $Sn$ 、又は $Cu$ と置換した化合物等がある。

【0016】本発明に用いるリン酸塩系化合物を合成する方法には、焼成法、湿式法及び水熱法等があり、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

#### ・網目状構造リン酸塩の合成

焼成法により合成する場合、炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )又は炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )等のアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )等のジルコニウムを含有する化合物及びリン酸二水素アンモニウム( $NH_4H_2PO_4$ )等のリン酸基を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、一般式〔3〕



(A' はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、xはA' が1価であるときは1であり、Aが2価であるときは1/2である)で示される化合物を得る。これを、室温～100℃において、適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。なお、一般式〔2〕におけるAイオンが水素イオンである化合物は、上記一般式〔3〕で表される化合物を、室温～100℃における硝酸、硫酸及び塩酸等の無機酸水溶液中に浸漬することにより、一般式 $H_{(1-x)}A'_xM_2(P$

$O_4)_3$  (zは0又は1未満の数)で示される化合物〔4〕を得、更にこれを適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。

【0017】また、湿式法により合成する場合、オキシ塩化ジルコニウム水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3に調整し、10時間加熱還流後、沈澱物を浮過、水洗、乾燥、粉碎し、網目状リン酸ジルコニウム $[NaZr_2(PO_4)_3]$ を得る。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、一般式〔2〕で示される化合物を得る。

【0018】また、抗菌性及び耐候性が極めて優れた抗菌剤を得るためには、上記リン酸四価金属塩に、抗菌性金属イオンと共に水素イオンを担持させ、焼成することが好ましい。リン酸四価金属塩がアンモニウムイオンを有する場合は、焼成によりアンモニウムイオンが熱分解して水素イオンが残るため、リン酸四価金属塩に水素イオンを担持させる必要はない。一方、リン酸四価金属塩がアンモニウムイオンを有しないか、極めて少量しか有しない場合、リン酸四価金属塩に水素イオンを担持させる方法には酸性溶液に浸漬させる方法がある。酸性溶液の好ましい具体例として、塩酸、硫酸、硝酸等の水溶液がある。酸性溶液の酸濃度、温度、浸漬時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高いほど、短時間で水素イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40℃以上、より好ましくは60℃～100℃であり、浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0019】焼成工程はリン酸四価金属塩に抗菌性金属イオン及び水素イオン又はアンモニウムイオンを担持させた後に実施することが、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させ、変色を高度に防止した抗菌剤を得るために好ましい。また、この焼成工程により、抗菌剤に付着していた水分がほとんど存在しなくなる為に、樹脂への加工性も向上する。焼成温度は500～1300℃、好ましくは600～1000℃、より好ましくは700～900℃で焼成すると良い。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上

させることが不十分であり、1300℃以上で焼成すると抗菌性が低下する、あるいは微粒子状のリン酸四価金属塩が融着し、微粒子状の抗菌剤を得られなくなる恐れがある。焼成時間に特に制限はなく、通常1～20時間の焼成により十分な効果が得られる。昇温速度及び降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0020】防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させるには、一般式〔2〕におけるaの値は大きい方がよいが、aの値が0.001以上であれば、十分に防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。しかし、aの値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、aの値は0.5以下が適当である。

【0021】上記一般式〔2〕で表される抗菌剤は、熱及び光の暴露に対して安定であり、500℃、場合によっては800℃～1100℃での加熱後であっても構造及び組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさず、又液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件等の制約を受けることがない。

【0022】無機系抗菌剤の好ましい配合割合は、抗菌性熱可塑性樹脂成形体100重量部当たり0.1～5重量部である。0.1重量部未満の添加量では一般的な成形体においては十分な抗菌性を得ることが困難となる恐れがあり、5重量部より多く添加すると、熱可塑性樹脂成形体の諸物性を悪くする恐れがある。高高い形状の一般的な成形品の場合、抗菌剤の好ましい添加量は0.3～2重量部である。

【0023】○無機系抗菌剤の添加方法

本発明における無機系抗菌剤の添加方法は公知の方法であればどれも採用できる。具体的には、抗菌剤を高濃度で熱可塑性樹脂と混合しマスターバッチとしたものを樹脂成形体の主要な熱可塑性樹脂に添加する方法、抗菌剤を粉末の状態直接又はオイルなどを添加して熱可塑性樹脂に添加する方法、抗菌剤と分散剤又はワックスなどを混合した粉末状もしくはマスターバッチとして添加する方法等が挙げられる。これらの方法の中で、抗菌剤の分散性及び取扱い性等から、抗菌剤を高濃度で熱可塑性樹脂と混合したマスターバッチを用いる方法が好ましい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は、天然性樹脂、合成樹脂又は半合成樹脂の何れであってもよい。具体的な樹脂種類にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリビニルアルコール、EV



A、セルロース系プラスチック、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリカーボネイト及びシリコン樹脂等がある。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は抗菌性熱可塑性樹脂成形体の主要な樹脂と同種の樹脂を用いれば、その樹脂特有の物性が損なわれないし、また、熱可塑性樹脂成形品の表面にでやすい異なる種類の樹脂を故意に用いることにより抗菌性の向上をはかることも可能である。

【0024】本発明におけるマスターバッチ用熱可塑性樹脂のMIは特に制限はないがMIの高いもののほうが抗菌効果が高くでる傾向があるため、マスターバッチ用樹脂もMIの高い（例えば、 $10\text{g}/10\text{min}$ 以上の）樹脂を用いることが好ましい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂への抗菌剤の添加量に制限はないが、少ないとマスターバッチ用樹脂を成形用樹脂に多く入れることになりMIが大きく変わってくるため好ましくない。成形体用樹脂へのマスターバッチ用熱可塑性樹脂の配合率は多くても20重量%以下に抑え、ある程度の均一分散性を得るためにはマスターバッチにおける無機系抗菌剤の添加量は10重量%以上50重量%以下が好ましい。

【0025】無機系抗菌剤とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との成形物の加工方法は公知の方法をどれも採用でき、例えば無機系抗菌剤と熱可塑性樹脂パウダーをヘンシェルミキサーで混合した後、押しだし成形機にてペレット状に成形する方法、無機系抗菌剤をペレットに直接混合し、押し出し成形機にてペレット状に成形する方法、無機系抗菌剤と熱可塑性樹脂をニーダーで混合後粒状化する方法、熱可塑性樹脂を加熱溶解し、液状化したなかに無機系抗菌剤を添加、混合し、冷却することにより固化し、粒状化する方法などがある。また、これらの混合の際に公知のワックスなどの分散剤を適量配合してもよく、例えば無機系抗菌剤と分散剤を混合し、粒状化したものを熱可塑性樹脂と混合しペレット状に成形する方法がある。

【0026】マスターバッチの熱可塑性樹脂への配合方法は、公知の方法をどれも採用できる。熱可塑性系樹脂は粉末状では成形が困難なうえ十分な抗菌効果が得られない恐れがあるためペレット状等の成形物とすることが好ましい。

#### 【0027】○成形方法

本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、熱可塑性樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で加熱及び加圧又は減圧しながら混合、混入又は混練りの方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、種々の形態に成形することができる。具体的な成形方法の例としては押しだし成形、射出成形、カレンダー加工、真空成形、発泡成形が挙げられ、あらゆる公知の加工技術と機械が使用可能である。

【0028】この様にして得られた本発明の抗菌性樹脂成形体は、無機系抗菌剤の有する抗菌効果を充分発揮さ

せることができ、また化学的及び物理的に優れた安定性を有しているため厳しい環境下においても長期間防かび、抗菌性及び防藻性を有しており、その上、安全性及び加工性に優れる。

#### 【0029】○用途

本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、防かび、防藻及び抗菌性を有する樹脂成形体が必要とされる種々の分野で有効である。具体的用途としては、例えば弱電関係では冷蔵庫、掃除機、洗濯機、扇風機、VTR、テレビ、テープレコーダー、OA機器など、車両関係の内装、電話機、雑貨関係では住宅部品、各種容器、スポーツ用品、日用品、台所用品、風呂場用品、建材、光学機器、文房具、繊維製品、水処理用品、防水シートなどが挙げられる。

【0030】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 【実施例】

##### 参考例1（抗菌剤の調製）

硫酸ジルコニウムの水溶液及びリン酸の水溶液をジルコニウムとリンの原子比が2:3になるように混合することにより沈澱物を生じさせ、水酸化ナトリウムの水溶液を用いてpHを2に調整したのち、水熱状態で $130^{\circ}\text{C}$ 、12時間加熱することにより結晶性リン酸ジルコニウム $[\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3]$ を得た。上記で得たリン酸塩系化合物をよく水洗後、硝酸銀及び1Nの硝酸水溶液に添加し、 $60^{\circ}\text{C}$ で4時間攪はんした後、充分水洗、乾燥した。これを焼成炉にて $750^{\circ}\text{C}$ で4時間焼成した後、軽く粉砕することにより抗菌剤Ag $0.17\text{Na}0.29\text{H}0.54\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ を得た。得られた抗菌剤は平均粒径が0.72ミクロンである白色粉末である。

##### 【0031】実施例1（抗菌性ポリプロピレン樹脂成形体の調製）

参考例1にて調製した抗菌剤を、高密度ポリエチレン〔昭和電工株式会社製商品名ショウレックス5003BH、MI=0.3g/10min〕に25wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを各々作製した。このマスターバッチを三井石油化学工業株式会社製ポリプロピレン樹脂J700（MI=11、試作No. 1）又はSJ810（MI=18、試作No. 2）又はJ800（MI=25、試作No. 3）に対し各々4wt%混合し名機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度 $200^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する $11\text{cm}\times 11\text{cm}\times 2\text{mm}$ のポリプロピレンプレートを作製した。比較のため、ポリプロピレン樹脂として三井石油化学株式会社製J400（MI=2.5、試作No. 4）又はJ600（MI=7、試作No. 5）を用いた以外は同様の操作により抗菌性ポリプロピレンプレートを作製した。また、抗菌剤を含有させたマスターバッチを配合せずにポリプロピレン樹脂J700のみを用いて同様に成形したプレートも作製

した(試作No. 6)

【0032】実施例2(抗菌性ABS樹脂成形体の調製)

参考例1にて調製した抗菌剤を日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSR21(MI=13)に対し20wt%の添加量で混合し一軸押出機にてマスターバッチを作製した。このマスターバッチを日本合成ゴム株式会社製ABS樹脂JSR12A(MI=14、試作No. 7)又はJSRNF94(MI=25、試作No. 8)又はJSR38(MI=43、試作No. 9)に対し5wt% 10混合し名機製作所株式会社製射出成形機M-50AII-DMを用いて成形温度220℃で射出成形し、抗菌剤約1%を含有する11cm×11cm×2mmのABSプレートを作製した。

【0033】比較のためABS樹脂に日本合成ゴム株式会社製JSR42(MI=2g/10min、試作No. 10)又はJSRXT01(MI=7、試作No. 11)を用いた以外は同様の操作により抗菌性ABSプレートを作製した。また、抗菌剤を配合せずにJSR12Aを用いて同様に成形したABSプレートを作製した 20(試作No. 12)。

\*【0034】実施例3(抗菌性評価方法)

実施例1及び2で作製したポリプロピレン樹脂又はABS樹脂プレートの抗菌力を、以下の方法により評価した。被検菌には大腸菌を用い、抗菌性プレートを3cm×3cmに切り、プレート1枚当りの菌数が $10^4 \sim 10^5$ 個となるように菌液0.2mlを表面に様に接種し、その上からポリエチレンラップをした状態で27℃で保存した。保存開始から0時間後(理論添加菌数)及び3時間又は6時間保存した後に、菌数測定用培地(SCDLP液体培地)で供試品片上の生残菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用寒天培地を用いる混釈平板培養法(37℃2日間)により生菌数を測定して、抗菌性プレートの3cm×3cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を表1に示した。なお抗菌性試験の初発菌数は $1.0 \times 10^5$ 、3時間又は6時間後のサンプルを用いずに同様の操作を行った対照の菌数は各々 $9.8 \times 10^4$ 、 $9.4 \times 10^4$ であった。

【0035】

【表1】

試料 No.	菌 数		試料 No.	菌 数	
	3時間後	6時間後		3時間後	6時間後
1	$1.1 \times 10^3$	$7 \times 10^2$	7	$6 \times 10^2$	$10^2$ 以下
2	$10^2$ 以下	$10^2$ 以下	8	$10^2$ 以下	$10^2$ 以下
3	$10^2$ 以下	$10^2$ 以下	9	$10^2$ 以下	$10^2$ 以下
4	$1.0 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$	10	$5.8 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$
5	$3.3 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	11	$3.6 \times 10^4$	$8.3 \times 10^3$
6	$7.2 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$	12	$1.4 \times 10^5$	$7.6 \times 10^4$

【0036】

※菌特性を利用して、高い抗菌効果を発揮する材料として

【発明の効果】本発明の抗菌性熱可塑性樹脂成形体は、 40 極めて有用である。

嵩高い形状を有する場合であっても、抗菌剤の本来の抗※

フロントページの続き

( 72 ) 発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-103473

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月30日

C 08 L 101/00  
C 08 K 5/42

KBU

7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 防菌・防カビ性合成樹脂製品

⑯ 特 願 平1-243218

⑰ 出 願 平1(1989)9月18日

⑱ 発 明 者 松 岡 正 幸 東京都港区白金台1-3-9  
 ⑱ 発 明 者 福 井 真 弥 大阪府豊中市緑丘5丁目7-6  
 ⑲ 出 願 人 北興産業株式会社 東京都中央区日本橋久松町12番8号  
 ⑲ 出 願 人 株式会社ヘキサケミカル 大阪府東大阪市若江東町6丁目7番35号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 石 井 誠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防菌・防カビ性合成樹脂製品

## 2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの単体、若しくはクエン酸を併用して、熱可塑性樹脂とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを直接ブレンドするか、若しくはあらかじめ押出機などで熱可塑性樹脂にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを練り込み加工するかして成形加工してなる防菌・防カビ性合成樹脂製品。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下、単に「SDBS」という）を熱可塑性樹脂に添加して、防菌・防カビ性を付与した合成樹脂製品に関する。

〔従来技術〕

従来より合成樹脂製品は、使用中あるいは輸送・保管中の環境によって、カビや細菌などの微生物の影響を受けやすく、製品の変質や劣化をきたし、また製品の外観や物性が損われたり、更には悪臭を発生させたり、また人体に悪影響を及ぼしたりすることが知られている。

そこで、防菌・防カビ性を具備した合成樹脂製品の従来技術としては、有機系若しくは無機系の防菌・防カビ剤を合成樹脂に練り込み加工して得る製品と表面に塗布して得る製品とが提供されている。

本発明は、このうち練り込み加工型の防菌・防カビ性合成樹脂製品に属する。この技術に属する適応製品としては、従来より、主に壁紙、床材、ビニルホース、電線被覆、ガasketなどの製品に利用されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、従来の合成樹脂に用いられている有機系防菌・防カビ剤は、農業や工業用防腐剤として開発されたものが多く、食品の容器・包装

用途、日用品・家庭用品用途などへの使用には、安全性の点で使用が制約されている。また、これら有機系防菌・防カビ剤は、一般に耐熱性が悪く、①、昇華や分解がしやすく、成形の作業環境が悪化し、薬剤のロスも大きい。②、変色しやすく、商品価値を下げる。③、射出成形においては、金型の曇りが発生したり、押出成形においては、ダイの周縁に焼けた材料の溜るいわゆる目ヤニ現象が発生するなど、成形加工性が悪い、などの欠点や問題点があった。

従来用いられている有機系防菌・防カビ剤の中で、特に耐熱性の良いとされているTBZ（チアベンズイミダゾール）と、SDBSとの示差熱分析の結果を比較すると、TBZが230℃から重量減少が起こり、350℃では、ほとんど昇華するのに対し、SDBSは、300℃までほとんど重量減少がなく、抜群の耐熱性を有することがわかる。

一方、無機系防菌・防カビ剤では、安全性は高いとされているが、耐熱性・耐候性が悪く、

SDBSの添加量は、用途にもよるが、熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部程度が望ましい。また、クエン酸を併用することにより、防菌・防カビ効力を持続させることができる。クエン酸の添加量は、0.05～2.5重量部程度が望ましい。

次に、本発明において使用できる熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、PE（LDPE、LLDPE、HDPE）・PP・EVAなどのオレフィン系樹脂、PS・AS・ABSなどのスチレン系樹脂、PET樹脂、ポリアセタール・ナイロン・ポリカーボネイト・PBTなどのエンジニアリング樹脂などの樹脂が使用できる。

次に、SDBSを熱可塑性樹脂に添加する方法であるが、直接ブレンドする場合は別として、あらかじめSDBSを熱可塑性樹脂に練り込む場合には、作業性・経済性及び水分除去の点から、単軸若しくは二軸押出機によりマスターバッチ化することが望ましい。以下に、その具体的な方法を例示する。

著しく変色を起こし、また高価であるという欠点があった。

本発明は、上記したこれらの従来技術の有した欠点・問題点をすべて解決するもので、従来、各方面で防菌・防カビ性合成樹脂製品のニーズが高まっているにも係らず、一部の用途でしか実用化されていなかった現実に鑑み、広範囲の用途を対象とし、且つ高い安全性を有し、しかも耐熱性・耐候性に優れた安価な防菌・防カビ性合成樹脂製品を提供することを目的とするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、従来、界面活性剤として、家庭用合成洗剤や工業用洗浄剤などに使用されているSDBSを防菌・防カビ剤として、熱可塑性樹脂に添加することを特徴とする。

SDBSは、粉末と水溶液（有効成分40～65%）の2形態で市販されており、どちらのタイプでの使用も可能であるが、粉末タイプは高価であり、水溶液のタイプが一般的である。

#### ＜方法-1＞

粉末タイプのSDBSのマスターバッチ化に際しては、水分の吸収による粉末のべとつきを防止するために、微粒子の滑剤などにて処理するのが望ましい。処理されたSDBSの粉末は、それぞれの熱可塑性樹脂に適正な温度条件にて押出加工を行う。

#### ＜方法-2＞

水溶液タイプのSDBSのマスターバッチ化に際しては、出来るだけ高濃度の水溶液の使用が好ましい。ミキサーにて攪拌しながら、100℃付近まで昇温させた熱可塑性樹脂のパウダーまたはペレットにSDBSの水溶液を投下し、混合すると共に水分を蒸発させた後、それぞれの樹脂に適正な温度条件にて押出加工を行う。

#### ＜方法-3＞

比較的濃度の低いSDBS水溶液のマスターバッチ化に際しては、スプレードライヤーにて乾燥処理後、＜方法-1＞の要領にて加工を行う。

このように製造されたマスターバッチと、対象となる熱可塑性樹脂を適当量混合して、適当な成形加工方法、たとえば射出成形・インフレーション成形・T-ダイ成形・ブロー成形・カレンダー成形などによって、防菌・防カビ性合成樹脂製品が製造されるのである。

#### 〔実施例〕

本発明は、従来提供されている防菌・防カビ性合成樹脂製品に応用することはもとより実用化し得なかった、あるいは実用化の困難であった製品を提供し得るものである。

以下、このような特徴を有する本発明に係る防菌・防カビ性合成樹脂製品の実施例を具体的に示す。

#### ＜実施例-1＞

PP樹脂パウダー74重量部とポリエチレンワックス20重量部をミキサーに投入し、攪拌しながら100℃まで昇温する。次に、SDBS65%水溶液を9.3重量部を投下して5分間攪拌する。こうして処理した材料を単軸押出

イン9重量部とを、ミキサーに投入し、攪拌しながら100℃まで昇温する。次に、SDBS65%水溶液15.4重量部を投下して10分間攪拌する。こうして処理した材料を単軸押出機を用い、加工温度を230℃にて押出加工を行い、SDBS10%にて押出加工を行い、SDBS10%のマスターバッチを製造した。ABS樹脂97重量部に、SDBS10%マスターバッチを3重量部を加えて混合後、押出機にて、加工温度260℃の条件で、シートを成形し、更にそのシートを真空成形することにより、防菌・防カビ効果の優れた冷蔵庫の内装部の製品を得た。

#### ＜実施例-4＞

PP樹脂99.7重量部に、SDBSパウダーを0.3重量部を混合し、射出成形機にて、加工温度250℃の条件で、キッチン用品のカゴザルを成形した。

次に本発明の防菌・防カビ性合成樹脂製品の

機を用い、220℃の加工温度で押出加工を行い、SDBS6%のマスターバッチを製造した。PP樹脂95重量部に、SDBS6%マスターバッチを5重量部加えて混合後、射出成形機にて、加工温度280℃の条件で、防菌・防カビ効果の優れた全自動洗濯機の水槽を成形する事が出来た。

#### ＜実施例-2＞

AS樹脂パウダー80重量部に、SDBSパウダー15重量部とクエン酸5重量部とを加え、ミキサーで攪拌後、二軸押出機を用い、加工温度210℃にて押出加工を行い、SDBS15%のマスターバッチを製造した。AS樹脂（ガラス繊維強化グレード）97重量部に、SDBS15%マスターバッチを3重量部を加えて混合後、射出成形機にて、加工温度240℃の条件で、防菌・防カビ効果の著しいエアコンのファンを成形する事が出来た。

#### ＜実施例-3＞

ABS樹脂パウダー81重量部と流動パラフ

有用性を具体的に試験例により示す。

#### ＜試験例-1＞

実施例-1および3に準じて得たマスターバッチを用い、射出成形にて試験プレート（50X80、厚み3mm）を作成し、直径14mmの大きさの試験用平板とし、バクテリアに対するハロー効果の試験を行った。

直径90mmで、高さ20mmの大きさのシャーレに入れたブイヨン寒天培地に、大腸菌（*Escherichia coli*）および黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）をそれぞれ接種した。そして、上記により得た試験用平板を培地上にならべ、27℃で48時間培養した。その後、試験用平板周辺の阻止円の直径を測定し、防菌活性を求めた。

その結果は、第1表に示したとおりであった。

第1表 バクテリアに対する発育阻止円の大きさ

単位 (mm)

樹脂	添加量	Escherichia coli	Staphylococcus aureus
P P	SDBS (0%)	0	0
	(0.1%)	17.1	17.0
	(0.2%)	19.1	17.1
	(0.3%)	19.5	17.7
A B S	SDBS (0%)	0	0
	(0.1%)	16.0	15.1
	(0.2%)	17.1	15.8
	(0.3%)	17.8	16.3

## &lt;試験例-2&gt;

実施例-1および3に準じて得たマスターバッチを用い、射出成形にて試験プレート(50 X 80、厚み3mm)を作成し、50 X 50mmの大きさの試験用平板とし、カビ抵抗性の試験を行った。

直径90mmで、高さ20mmの大きさのシャーレに入れたポテトデキストローズ寒天培地上に、

(0.0%)	2	2	3	1	2	3
(0.1%)	0	1	1	0	1	1
(0.2%)	0	0	0	0	0	0
(0.3%)	0	0	0	0	0	0

表の見方 0: 40倍の実体顕微鏡でカビの成長が認められない。

1: 40倍の実体顕微鏡でカビの菌糸がわずかに認められる。

2: 40倍の実体顕微鏡で試料表面の30%以上認められる。

3: 肉眼で明らかに認められ、試料表面の20%以上をおおっている。

## &lt;試験例-3&gt;

実施例-1に準じて得たマスターバッチを用いて、耐熱性の試験を行った。

P P樹脂にて、厚み3mm、50mm X 80mmの試験プレートを射出成形により作成した。加工温度280℃、SDBS無添加のプレートをス

上記により得た試験用平板を並べ、サブロー液体培地の100倍希釈液に、クロウジカビ(*Aspergillus niger*) およびアオカビ(*Penicillium citrinum*)の胞子分散液をそれぞれ混合して、試験用平板に噴霧し、27℃で21日間培養を行った。その後、試験用平板の表面を観察し、防カビ活性を求めた。

その結果は、第2表に示したとおりであった。

第2表 カビ抵抗性試験結果

樹脂	添加量	Aspergillus niger			Penicillium citrinum		
		7日目	14日	21日	7日目	14日	21日
P P	SDBS						
	(0.0%)	1	2	3	2	2	3
	(0.1%)	0	1	2	2	2	2
	(0.2%)	0	0	0	0	0	0
	(0.3%)	0	0	0	0	0	0
A B S	SDBS						

タンダードとして、色差( $\Delta E$ )を測定した。SDBSの添加のプレートは、添加量を0.3%とし、成形途中にて運転を停止し、5分間射出成形機中に材料を滞留させた後、成形を再開し作成した。また、比較の意味で、有機系防菌・防カビ剤のなかでは、耐熱性の良いとされている、チアベンズイミダゾール(TBZ)を0.1%添加し、同様に作成した試験プレートの耐熱性も同時に評価した。

その結果は、第3表に示すとおりであった。

第3表 耐熱性試験結果( $\Delta E$ )

	SDBS 0.3%	TBZ 0.1%
滞留後1ショット	0.19	1.29
滞留後2ショット	0.19	1.93
滞留後3ショット	0.23	2.69

## [発明の効果]

本発明は、上記のように 成要件より成る結

果、高い安全性を有し、耐熱性・耐候性にも優れ、安価な防菌・防カビ性合成樹脂製品を提供し得るものである。そして、従来より防菌・防カビ性合成樹脂製品として使用されていた防菌・防カビ剤の持つ欠点ゆえに、用途が限定されているのに対し、本発明に係る合成樹脂製品においては、広範囲での用途の実用化を可能ならしめるなど、前述の如き、本発明目的に記載した発明目的を十分達成し得るものである。

特許出願人

北興産業株式会社

株式会社ヘキサケミカル

代理人

弁護士 石井



誠



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156103

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/18	L E K	9166-4 J		
A 0 1 N 57/22		Z 7106-4 H		
C 0 8 L 101/00	L S Z	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-347631

(22)出願日 平成3年(1991)12月4日

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72)発明者 金澤 昭彦

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

(72)発明者 奈部川 修吉

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 徳廣

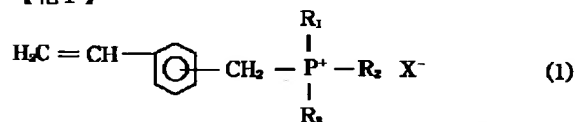
(54)【発明の名称】 抗菌性ポリマー組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた抗菌力を有する抗菌性ポリマー組成物を提供する。

【構成】 下記の一般式(1)

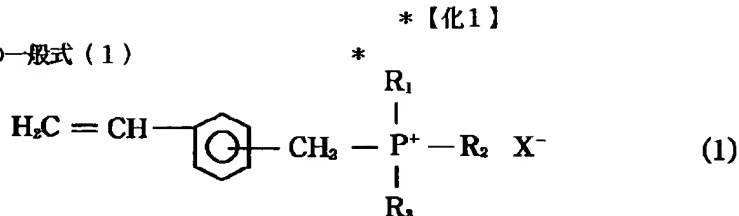
【化1】



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>; 水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基及びアラルキル基はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。X<sup>-</sup>; アニオン)で表わされるビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーをポリマー材料に添加配合してなる抗菌性ポリマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。 $\text{X}^-$  はアニオンを示す。)で表わされるビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーをポリマー材料に添加配合してなることを特徴とする抗菌性ポリマー組成物。

【請求項2】 ビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを、全重量当り0.001～50重量%含有する請求項1記載の抗菌性ポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性ポリマー組成物に関し、更に詳しくはビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを配合してなる抗菌性ポリマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】我々を取りまく環境において、例えば工業用、農業用又は食品添加用などの分野で実に多種の抗菌剤が用いられている。現在使用されている抗菌剤の大部分は、少なからず高い毒性を有する合成抗菌剤である。しかし、近年抗菌剤の毒性の低下を目的とした研究が進展し、不溶性で毒性を殆ど示さない固定化抗菌剤が開発されている。

【0003】固定化抗菌剤であるポリマー型抗菌剤として、例えばポリビニル、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリエステルおよびポリアミドなどのポリ

※マー鎖に、ペンダント型に殺菌剤を固定したものが報告されている。例えば、ポリビニル鎖には、アルキルピリジニウム塩およびアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩が固定され、ポリアクリレート鎖とポリメタクリレート鎖には、ビグアナイド類が固定され、またポリエステル鎖およびポリアミド鎖には、アルキルピリジニウム塩が固定されている。これらの中で、実用化あるいは研究中の固定化抗菌剤のほとんどが四級アンモニウム塩系である。

【0004】他方、ホスホニウム塩化合物は、種々の含窒素化合物と同様に生物学的活性化学物質として知られており、細菌類、真菌類、藻類に対して広い活性スペクトルを持っている。これらに関するものとしては、例えば特開昭63-60903号公報、特開平1-93596号公報、特公平2-58998号公報等に報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、四級アンモニウム塩系固定化抗菌剤は、広い抗菌スペクトルを有するが、短時間の接触で微生物に作用する殺菌効果が未だ充分でない。また、前記ホスホニウム塩化合物も同様に充分な抗菌力を有していない。

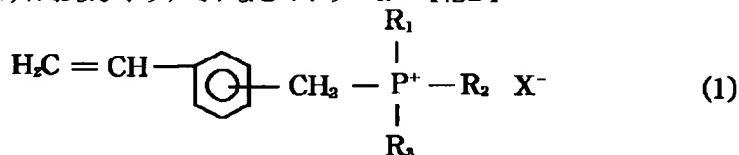
【0006】本発明者らは、上記事実を鑑み、鋭意研究を行った結果、ビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーをポリマー材料に添加配合してなるポリマー組成物が優れた抗菌力を示すという事実を見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記の一般式(1)

## 【0008】

## 【化2】



【0009】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。★50

★ $\text{X}^-$  はアニオンを示す。)で表わされるビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーをポリマー材料に添加配合してなることを構成上の特徴とする抗菌性ポリマー組成物を提供するものである。

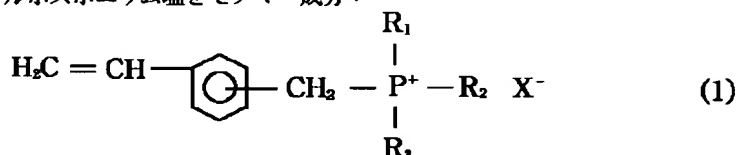
る。

【0010】以下、本発明をさらに詳細に説明をする。  
本発明に係る抗菌性ポリマー組成物は、前記に示すごとく、ビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを抗菌作用の有効成分として基材のポリマー材料に配合してなる組成物であるが、これは次の三つの態様が含まれる。

【0011】① 上記ビニルベンジルホスホニウム塩を抗菌剤としてポリマー材料に混合した混合物

② 上記ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分\*

10



【0014】その式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  の具体例としては、水素原子；ヒドロキシ基；メチル、エチル、ブチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ドデシル、イソプロピル等の炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、トリル、キシリル等のアリール基；ベンジル、フェニル等のアラルキル基；前記アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されているものでもよい；等が挙げられる。それらの中でも好ましくは、アルキル基、アリール基、アラルキル基であり、更に好ましくは、アルキル基、アリール基である。また、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は、同様又は異種の基であってもよい。

【0015】また、アニオン ( $\text{X}^-$ ) としては、例えばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素等のハロゲンイオン、ギ酸、酢酸、シュウ酸等のカルボキシルイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、メチルまたはジメチルリン酸イオン、エチルまたはジエチルリン酸イオン、フッ化アンチモンイオン、フッ化リンイオン、フッ化ヒ素イオン、フッ化ホウ素イオン、過塩素酸イオン等が挙げられ、それらの中でもハロゲンイオンが好ましい。

【0016】なお、 $\text{X}^-$  がフッ化アンチモンイオン、フッ化リンイオン、フッ化ヒ素イオン、フッ化ホウ素イオン、過塩素酸イオンである場合は、水不溶性となり、また溶解性の如何は  $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  を変えることによっても変化する。

【0017】従って、ビニルベンジルホスホニウム塩および抗菌性ポリマーは一般式(1)の  $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  および  $\text{X}^-$  を変えることにより、使用に応じた溶解度で抗菌性ポリマーを設計することができる。 ※

\*として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを抗菌剤としてポリマー材料に混合した混合物

③ 上記ビニルベンジルホスホニウム塩および該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを抗菌剤としてポリマー材料に混合した混合物

【0012】本発明において、ビニルベンジルホスホニウム塩は下記的一般式(1)で示されるが、

【0013】

【化3】

※【0018】また、一般式(1)で示されるビニルベンジルホスホニウム塩の抗菌効果は、式中におけるホスホニウム塩の  $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$  がアルキル基の場合、その長さの影響を受け、例えば、メチル、エチル、ブチル、オクチルと長くなるにつれて抗菌効果が高くなる。

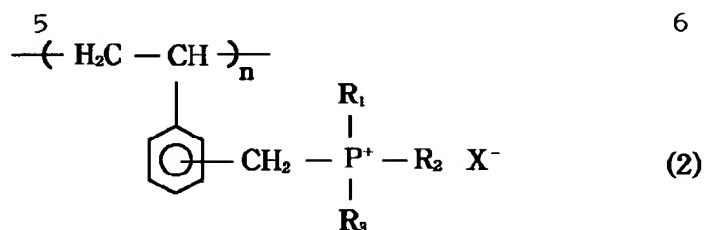
【0019】次に、一般式(1)で示されるビニルベンジルホスホニウム塩を更に具体的に示すと、例えばトリエチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリエチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド、トリブチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリブチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリフェニル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド、トリエチル-3-ビニルベンジルホスホニウムプロマイドとトリエチル-4-ビニルベンジルホスホニウムプロマイド、トリエチル-3-ビニルベンジルホスホニウムテトラフロロボレートとトリエチル-4-ビニルベンジルホスホニウムテトラフロロボレート、を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0020】次に、抗菌剤として用いる抗菌性ポリマーとしては、前記ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有するポリマーが用いられる。

【0021】具体的には、下記的一般式(2)

【0022】

【化4】



【0023】(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{X}^-$ は前記と同じものを示す。 $n$ は2以上の整数を示す。)に示される、上記一般式(1)で示されるビニルベンジルホスホニウム塩のホモポリマー又は/及び上記ビニルベンジルホスホニウム塩と該塩と共重合可能な不飽和二重結合をもつ化合物との共重合体が挙げられる。

【0024】かかる一般式(2)に示されるビニルベンジルホスホニウム塩のホモポリマーの抗菌効果は、前記ビニルベンジルホスホニウム塩と同様に、式中におけるホスホニウム塩の $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ がアルキル基の場合、その長さの影響を受けるが、その抗菌効果は、ホモポリマーは前記ビニルベンジルホスホニウム塩と比べると数段と優れたものになる。

【0025】前記一般式(2)に示されるポリマーの重合度は特に限定する必要はないけれども2以上で、多くの場合5以上、好ましくは40~200の範囲が抗菌活性に優れている。

【0026】次に、一般式(1)で示されるビニルベンジルホスホニウム塩と共重合可能な不飽和二重結合をもつ化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ジイソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、ビニルアルコール、ビニル酢酸、アクリロニトリル、ビニルスルホン酸塩、 $N$ -ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、フマル酸、スチレン、ビニルトルエン、桂皮酸、ビニルチオフェン、ビニルピリジン又はビニルイミダゾールなどが代表的に挙げられ、これらは1種又は2種以上であってもよい。

【0027】これらの不飽和二重結合をもつ化合物とビニルベンジルホスホニウム塩との共重合体の中におけるビニルベンジルホスホニウム塩の構造単位の割合は、通常1~99モル%、好ましくは5~50モル%が望ましい。また、不飽和二重結合をもつ化合物の構造単位の割合は、通常99~1モル%、好ましくは95~50モル%が望ましい。

【0028】また、この共重合体における各構造単位の重合形態は様々であり、ランダム、ブロックおよびグラフトの何れであってもよい。

【0029】なお、かかる共重合体の重合度は特に限定する必要はないけれども、多くの場合5以上、好ましくは40~200の範囲が抗菌活性に優れている。

【0030】なお、本発明に係る抗菌性ポリマー組成物は、上記から判るように水溶性のものから水不溶性のもの\* 50

\*のを、いずれも化合物の設計により調節することができる。また、基材のポリマー材料に配合するに当り、他の抗菌剤、例えば抗菌性ゼオライト、抗菌性アパタイトの如き無機質抗菌剤、あるいは第4級アンモニウム塩系の有機質抗菌剤と併用しても何ら差し支えない。

【0031】さらに、シリカ、タルク、ケイソウ土、ケイ酸白土、金属シリケート、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ハイドロカルサイトの如き無機質担体に担持させて使用することも差し支えない。

【0032】本発明に係る抗菌剤を配合するポリマー材料としては、特に限定はなく使用目的に応じ熱可塑性又は熱硬化性の樹脂は勿論のこと、合成ゴムの如き弾性樹脂であってもよく、適宜選択すればよい。

【0033】熱可塑性樹脂として代表的なものを挙げると、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィンの如き塩素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、(メタ)アクリル樹脂、ポリアセタール樹脂の如き他のビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリサルホン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アイオノマー樹脂、ケイ素樹脂、フッ素樹脂あるいはAAS樹脂、AES樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、EVA樹脂の如き共重合樹脂等が挙げられ、それらは、ポリマーアロイの如き1種又は2種以上の複合樹脂であってもよい。

【0034】熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ケイ素樹脂などが挙げられ、それらは1種又は2種以上であってもよい。

【0035】合成ゴムの例としては、SBR、BR、IR、NBR、ウレタンゴム、シリコン、熱可塑性エラストマーなどの弾性樹脂が挙げられる。

【0036】本発明は、かかるポリマー材料に添加配合する、前記一般式(1)で示されるビニルベンジルホスホニウム塩又は/及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーの量は、合成樹脂組成物の用途によって多様に異なるが、多くの場合抗菌性ポリマー樹脂組成物の全重量当り0.001~50重量%、好ましくは0.01~20重量%の範囲であるが、マスターバッチとして構成される樹脂組成物にあっては50重量%まで配合することがで

きる。配合量が0.001重量%未満の場合には抗菌性ポリマー組成物の抗菌作用が実質的に得られないからであり、また上限は多くの場合経済的な理由から制限され、実用的範囲として設定される。

【0037】また、本発明の抗菌性ポリマー組成物中のポリマー材料の含有量は、抗菌性ポリマー樹脂組成物の全重量当り99.999～50重量%、好ましくは99.99～80重量%の範囲が望ましい。

【0038】なお、抗菌性ポリマー組成物を調製するに当たって各種のポリマー添加剤、例えば酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカの如き体質顔料、有機又は無機の着色材、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤等を併用することは何ら差し支えなく、必要により、いわゆるワンパック型の添加剤として予め混合物として使用することもできる。これらの添加剤は、樹脂又はその組成物の物性や用途に応じて適宜選択し、かつその添加量は特に制限する必要はない。

【0039】次に、本発明に係る抗菌性ポリマー組成物は押出成型、キャスティング、真空成型、低圧成型等の通常の成型方法により、フィルム、シート、板状、ペレット状等に成形することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに説明をする。

【0041】実施例1～22

(1) ビニルベンジルホスホニウム塩の抗菌性剤の合成  
十分に、窒素置換したフラスコに、クロロメチルスチレン9.85重量部およびトリオクチルホスフィン10.88重量部を入れ、次いでn-ヘキサンを20容量部加えた。フラスコ内の液温を25℃とし、24時間反応させて、白色結晶の生成物を得た。この結晶を濾過し、n-ヘキサンで十分洗浄を行った。得られた生成物を減圧、室温下で乾燥して、トリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライドの混合物(試料Aとする)8.84重量部を得た。

【0042】(2) 抗菌性ポリマーの合成

(i) トリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライドの混合物2.00重量部を水20容量部に溶解し、2,2-アゾビス(2-アミノジプロパン)塩酸塩0.0367重量部を加えて脱気封管した。これを60℃で6時間放置して重合させた後、大過剰のテトラヒドロフランに注ぎ込み、析出する沈澱を濾過し、採取した。ポリトリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとポリトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライドの混合物(試料Bと

する)0.97重量部が得られた。重合体の重量平均分子量は76200であった。

【0043】(ii) トリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライドの混合物1.5重量部とアクリルアミド0.31重量部をジメチルホルムアミド10重量部に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.0181重量部を添加して脱気封管した。これを60℃で6時間放置して重合させた後、大過剰のアセトン中に注ぎ込み、析出する沈澱を濾過して採取すると、ポリトリオクチル-3-ビニルベンジルホスホニウムクロライドとポリトリオクチル-4-ビニルベンジルホスホニウムクロライド：アクリルアミド共重合体(試料Cとする)1.11重量部が得られた。共重合体の重量平均分子量は10,500であった。

【0044】(抗菌性ポリマー組成物の作成)表1に示す各種樹脂に対して各種抗菌剤の試料A, B, Cを表2, 表3に示す所定量を添加し、混練した樹脂混合物を射出成型によって、それぞれたて180mm×よこ50mm×厚さ1mmのテストピースを得た。

【0045】(抗菌活性試験)

(1) グラム陽性菌の代表のスタフィロコッカス・オーレウス(*Staphylococcus aureus*) IFO 12732及びグラム陰性菌の代表としてエシヒリア・コリ(*Escherichia coli*) IFO 3806に対して、表2, 表3に示した作用時間で、各実施例により得られた抗菌性樹脂材料を作用させた。得られた殺菌活性の結果を表2, 表3に示す。なお、殺菌活性の評価は、溶液希釈法で行った。

【0046】溶液希釈法：生理食塩水18ml中に、1ml当り $10^7$ 個の菌2mlを摂取し、テストピース片(たて10×よこ10×厚さ1mm)を接触させて、その後の菌数を測定した。接触時間に対し、菌数の減少が著しい程、殺菌性が強いことを示す。表中の数字は菌数(個/ml)を示す。

【0047】(2) テストピース片(たて10×よこ10×厚さ1mm)を予め調整したカビ希釈水(注1)の50mlに加え、10分間マグネチックスタラーでゆっくり攪拌した。次に、この液を微生物簡易測定器具、サンアイバイオチェッカーM(真菌、酵母類検査用：三菱石油社製)を用いて培養試験(注2)を行った。その結果を表4に示した。

【0048】(注1) 黒カビ発生壁±1gを無菌水100mlに希釈したもの—真菌検査用

(注2) 培養は27～30℃のインキュベータ中で4日間行った。

【0049】

【表1】

表 1

合成樹脂	射出成形温度 (°C)	No.
低密度ポリエチレン (日本ユニカー GS-360)	210	P-1
ポリプロピレン (東燃石油化学 J-290)	220	P-2
ナイロン (宇部興産 1013B)	240	P-3

【0050】

\* 10 \* 【表2】

表 2  
S. aureus (IFO 12732) 菌数 (個/ml)

	合成樹脂		試料		接觸時間 (h)					
	種 類	重 量 部	種 類	重 量 部	0	0. 5	1. 0	2. 0	3. 0	
実施例 1	P-1	90	A	0.5	1.0×10 <sup>8</sup>	6.3×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	3.9×10 <sup>4</sup>	8.7×10 <sup>3</sup>	
実施例 2				3.0	1.0×10 <sup>8</sup>	3.2×10 <sup>3</sup>	2.8×10 <sup>3</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	0	
実施例 3				10.0	1.0×10 <sup>8</sup>	5.7×10 <sup>3</sup>	0	0	0	
実施例 4	P-2	90	B	0.5	1.1×10 <sup>8</sup>	5.8×10 <sup>4</sup>	4.1×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>4</sup>	6.9×10 <sup>3</sup>	
実施例 5				3.0	1.1×10 <sup>8</sup>	1.5×10 <sup>3</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	0	0	
実施例 6				10.0	1.1×10 <sup>8</sup>	5.3×10 <sup>3</sup>	0	0	0	
実施例 7	P-3	90	C	0.5	1.0×10 <sup>8</sup>	7.0×10 <sup>4</sup>	6.2×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>4</sup>	
実施例 8				3.0	1.0×10 <sup>8</sup>	4.3×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>3</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>	0	
実施例 9				10.0	1.0×10 <sup>8</sup>	8.2×10 <sup>3</sup>	5.8×10 <sup>3</sup>	0	0	
実施例10	P-1	90	A	5.0	1.0×10 <sup>8</sup>	7.1×10 <sup>3</sup>	0	0	0	
			B	5.0						
實施例11	P-1	90	B	5.0	1.0×10 <sup>8</sup>	9.5×10 <sup>3</sup>	5.3×10 <sup>3</sup>	0	0	
			C	5.0						

【0051】

\* \* 【表3】

11

表 3  
E. coli (IFO 3806) 菌数 (個/ml)

	合成樹脂		試料		接触時間 (h)				
	種類	重量部	種類	重量部	0	0.5	1.0	2.0	3.0
実施例12	P-1	90	A	0.5	$1.2 \times 10^6$	$6.3 \times 10^4$	$5.8 \times 10^4$	$3.6 \times 10^4$	$9.0 \times 10^3$
実施例13				3.0	$1.2 \times 10^6$	$4.1 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	0	0
実施例14				10.0	$1.2 \times 10^6$	$3.0 \times 10^3$	0	0	0
実施例15	P-2	90	B	0.5	$1.1 \times 10^6$	$6.1 \times 10^4$	$4.8 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	$8.0 \times 10^3$
実施例16				3.0	$1.1 \times 10^6$	0	0	0	0
実施例17				10.0	$1.1 \times 10^6$	0	0	0	0
実施例18	P-3	90	C	0.5	$1.0 \times 10^6$	$7.2 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$	$6.0 \times 10^4$	$3.0 \times 10^4$
実施例19				3.0	$1.0 \times 10^6$	$5.5 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	0	0
実施例20				10.0	$1.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^3$	0	0	0
実施例21	P-1	90	A	5.0	$1.1 \times 10^6$	0	0	0	0
			B	5.0					
実施例22	P-1	90	B	5.0	$1.0 \times 10^6$	$2.5 \times 10^3$	0	0	0
			C	5.0					

【0052】

【表4】

表 4

	真菌汚染度 (注3)
実施例1	+
実施例2	—
実施例3	—
実施例4	+
実施例5	—
実施例6	—
実施例7	+
実施例8	—
実施例9	—
ブランク (注4)	+++

【0053】(注3) 真菌汚染度は下記の4段階で評価

した。

—：汚染なし

＋：軽度汚染

++：中度汚染

+++：強度汚染

(注4) 抗菌性ポリマーを添加しなかった場合。

【0054】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の抗菌性ポリマー組成物は、ビニルベンジルホスホニウム塩又は／及び該ビニルベンジルホスホニウム塩をモノマー成分として少なくとも含有する抗菌性ポリマーを添加配合してなるために、優れた抗菌力を有する効果が得られる。





## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>A23L 3/00</b>	<b>A2</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 98/14073</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 9 April 1998 (09.04.98)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US97/17406 <b>(22) International Filing Date:</b> 29 September 1997 (29.09.97)  <b>(30) Priority Data:</b> 08/725,435      3 October 1996 (03.10.96)      US  <b>(71) Applicant:</b> E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). <b>(72) Inventor:</b> VISIOLI, Donna, Lynn; 38 Austin Circle, Lower Gwynedd, PA 19002 (US). <b>(74) Agent:</b> BROWDER, Monte, R.; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).		<b>(81) Designated States:</b> AU, CA, JP, KR, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> <i>Without international search report and to be republished upon receipt of that report.</i>
<b>(54) Title:</b> THERMOPLASTIC FOOD PACKAGING FILM PROVIDING FUNGAL RESISTANCE TO FOOD PACKAGED THEREIN		
<b>(57) Abstract</b>  Films made by melt blending a clear or near-clear thermoplastic and certain well known non-toxic fungicides can be made into packages which will retard fungal growth on fungi-prone foods contained therein, even on food surfaces not in direct contact with the film. The fungicides are sorbic and benzoic acids, their salts and esters, and salts and esters of propionic acid.		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

TITLETHERMOPLASTIC FOOD PACKAGING FILM PROVIDING FUNGAL  
RESISTANCE TO FOOD PACKAGED THEREINBACKGROUND OF THE INVENTION5 Field of the Invention

The invention relates to polymer films useful for packaging food which prevent or retard microbial, especially fungal growth on food packaged within such film. The packaging films are formed from certain thermoplastic polymers containing a limited amount of certain antimicrobial, particularly  
10 antifungal agents, which are non-toxic. The agents include benzoic, sorbic acids, their esters and salts, as well as propionic acid esters and salts. Film packages are antifungally effective without the need, after enclosing food items, to heat the package film to release the antimicrobial agent into the package space.

15 Description of Related Art

Antimicrobial agents are agents which act against growth of microorganisms (microbes), principally bacteria and fungi. Their effectiveness may be specific to a certain bacterium or a certain fungus or more generally effective to many bacteria or many fungi, or even effective for both bacteria and  
20 fungi to some degree. Fungal and bacterial growth on a substrate such as a food depend on both the chemical and physical nature of the substrate and its surrounding environment. Thus the substrates acidity, its moisture content, and characteristics of its physical form such as its porosity or state of division or surface area will affect microbial growth on or in it.

25 Antimicrobial agents have long been used in the food industry. The agents may be mixed with or coated on the surface of food. For packaged food, the agent may also be coated on the inner surface of the package, to provide antimicrobial action on the food, usually by direct contact of the package surface with the food. In some cases, efforts have been directed to  
30 prevention of microbial growth in the packaging material itself rather than the contents, and, in a sort of intermediate situation, to prevention of microbial growth in or on 'quasi-packaging' or 'quasi-food' material such as sausage casing. Since casing is edible it may be considered as part of the food itself.

Related art may be concerned primarily with the method of  
35 combining an antimicrobial agent with (into or onto) a packaging material, or

the method of transferring or ease of transfer of the agent from a packaging material into or onto enclosed food. Or the art may be primarily concerned with the nature and effectiveness of the agent per se against microbial growth, either on the food or on the package or both. The existing art which might relate to  
5 the present invention is thus quite varied in aspect.

The effectiveness of an antimicrobial agent per se. will depend not only on the particular microbe of concern, but also on both the agent's physical characteristics such as fat and water solubility and its volatility, as well as on its chemical characteristics.

10 Many antimicrobial agents, both antibacterial and antimycotic (antifungal, fungicidal) are well known and have been used for a long time. They may be essentially non-toxic, or, even for food use, somewhat toxic if the food is typically washed before sale or before consumption, as for instance with some fruits. Sodium benzoate, has been known and used for at least 60 years  
15 for retardation of both mold and bacterial growth in and on food or food packaging products. Acid media dissociate the salt somewhat to form benzoic acid which is generally considered a far more active agent than the salt itself.

U.S. Patent No. 2,379,294 (Gooding, issued in 1940) discloses use of crotonic acid, sorbic acid, alpha-hexanoic acid and the salts and esters of  
20 these acids as antifungal agents, when they are either incorporated into the products (including food, leather and tobacco) at a level of up to 1 weight percent, applied to the exterior of the products, or applied to the surface of a wrapper for the product such as parchment paper, at a level of up to about 10 weight percent.

25 U.S. Patent No. 2,567,010 (Coleman et al.) discloses wrapping materials 'treated to bear' 0.3 to 10 weight percent dehydroacetic acid, to give a 'fungistatic' sheet. Treated to bear includes introducing the dehydroacetic acid into porous papers by addition of the agent to the fibers during paper making or treating the porous paper with a solution of the agent. For parchment paper,  
30 glassine paper or regenerated cellulose, the fungistatic agent is applied as an ingredient of a surface coating which may be a lacquer or a melt. Non-fibrous thermoplastic films such as vinyl chloride-vinyl acetate copolymer or vinylidene chloride copolymers may be 'made to contain' the agent, though the disclosure indicates that it is 'considered most advantageous to apply the agent to the

surface of such films'. Sliced bread and slabs of Cheddar cheese had resistance to fungal growth when wrapped in such sheets.

U.S. 2,858,225 (Gooding et al.) discloses use of antifungal wrapping to prevent surface mold on the wrapped article or contents, arising due  
5 to air pockets between the wrapped article or contents and the wrapper together with an irregular external surface or configuration of the article or contents. The packaged contents included cheese, fruit and bread. The preferred disclosed fungicides are sorbic and benzoic acid. They are bound to the inner surface of the wrapper using an alcoholic solution of a binder such as shellac or zein  
10 containing the fungistatic agents, and are left as crystal deposits firmly bound on the inner-surface of the wrapper. This provides about from 0.5 to 15 grams of fungicide per 1000 square feet of wrapper. The fungicide is transferred to the surface of the food articles to be wrapped by a process which involves heating the wrapped-article package to a temperature of 450 to 550°F for 5 to 30  
15 seconds, so that the crystals deposit on the cooler food surface.

U.S. 2,906,646 (Smith et al.) discloses a method of producing a particulate deposit of sorbic acid or other fungicides from slurry solution onto a pliant sheet which is coated with a heat-sealable thermoplastic wax or wax and rubber, such that the spacing of sorbic acid crystal fungicide particles on top of  
20 the heat-sealable coating does not interfere with heat-sealing of that coating in forming a package. It is disclosed that 'the effective remote action ranges of sorbic acid and similar substances due both to volatilization and diffusion far exceed spacing between particles which is necessary to produce good heat sealing'. It is disclosed that with 'sorbic acid, hexanoic acid, crotonic acid and  
25 the like, a certain limited vapor tension renders them effective within a limited range beyond actual physical contact' (with the food).

U.S. Patent 2,979,410 (Parlour) discloses transparent, heat-shrinkable films such as polyvinylidene chloride and polyester, coated with a water-sensitive material such as certain gums and polyvinyl alcohol, containing  
30 antibiotic and antifungal agents, especially antifungal agents such as sorbic acid, succinic acid salts of these acids and propionic acid salts. The films are required to be heat-shrunk, providing intimate contact with enclosed food to generate antibacterial and antifungal action.

Canadian Patent 906715 discloses a method of preparing  
35 regenerated cellulose films useful as sausage casing, the casing itself being

resistant to fungal growth, cellulose being normally particularly susceptible to such growth. The cellulose is regenerated in such a way that it contains antimycotic agents such as esters of p-hydroxybenzoic acid.

South African patent application 78/2762 describes packaging  
5 fruit in antifungally modified HDPE of density greater than 0.941 g/cc, to produce a sealed package around the fruit. HDPE was the only material found suitable for this use. The HDPE may be coated with one of a vast range of fungicides. The fungicides which are disclosed as suitable include diphenyl, 2-aminobutane, sodium metabisulphite, and some aldehydes amongst others,  
10 several of which are quite toxic. Sorbic acid, benzoic acid and their derivatives however are not mentioned. It is also disclosed that fungicides that melt lower than about 200°C, the extrusion temperature of HDPE, but which do not dissipate at that temperature, can be mixed with HDPE pellets prior to extrusion, leaving the fungicide in the film. HDPE however is highly crystalline and  
15 produces a hazy film.

European Patent 0101,102 also describes the use of fungicides incorporated into films such as high and low density polyethylene, polypropylene and ionomeric polyolefins, for fruit packaging. Certain imidazole and triazole derivatives are found to be useful because they are  
20 disclosed as 'having good vapor phase activity without being too volatile'. After packaging, the package is heated to shrink the package around individual fruit.

JP 90003421 discloses antimold bags which are formed from a polyolefin resin such as low or high density polyethylene or polypropylene, containing from 0.1 to 5 weight percent of vanillin (4-hydroxy-3-methoxy-  
25 benzaldehyde) or ethyl vanillin. However vanillin oxidizes and discolors in moist air and, of course, has an intense smell.

There remains a need for clear or near-clear, film packaging materials which can be used to produce closed or sealed bags for packaging high moisture fungi-prone foods, such that the packaged food is less subject to fungal  
30 growth, without the need for intimate contact with the film package, where the fungicide is non-toxic, where no special heat treatment of the package is necessary to release fungicide, and where the fungicide is conveniently contained within the package material rather than coated on it.

### SUMMARY OF THE INVENTION

The invention depends on the discovery that certain well known and long-utilized non-toxic fungicides can be directly incorporated in certain clear or near-clear thermoplastics at a level such that the blend can be formed  
5 into film which is near-clear, but at a level which, when formed into packages enclosing fungi-prone food, will retard the growth of fungi on the food without any need to heat-release the fungicide from the packaging film into the package space.

Specifically the invention comprises a film of at least one layer,  
10 the at least one layer comprising a layer made from  
(a) a thermoplastic selected from the group consisting of low density polyethylene, linear low density polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymers, ethylene (meth)acrylic acid copolymers, and sodium, zinc, magnesium or lithium ionomers of ethylene (meth)acrylic acid copolymers.  
15 (b) a fungicidal compound melt-blended with the thermoplastic, in an amount, based on the blend, of from 0.15 to 10 weight percent, the fungicide selected from the group consisting of sorbic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, non-toxic metal salts of those acids, 1 to 4 carbon-alkyl alkyl esters of those acids, and propionic acid non-toxic metal salts and 1 to 4 carbon-alkyl alkyl  
20 esters of propionic acid,  
the at least one layer having a haze level of 15% or below.

A further aspect of the invention are bags, especially heat-sealable bags, formed from the above thermoplastic fungicide-containing films or composite films having the thermoplastic fungicide-containing film as an  
25 inner layer if the film is a multilayer film.

Yet a further aspect of the invention is a method of retarding fungal growth on a fungi-prone food product, consisting essentially of taking the bags above, inserting any food which would be subject to fungal growth in a comparable package containing no fungicide, and sealing the bags by heat-seal  
30 or non heat-seal methods.

### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In this disclosure, the word copolymer means a 'direct' near-random copolymer (as distinct from a graft copolymer) polymerized from two or  
35 more copolymers, and thus includes dipolymers, terpolymers etc.

Surprisingly, it has been found that certain well known non-toxic fungicides may be simply incorporated into certain thermoplastics by melt-blending, and the resultant blend materials can form clear or near-clear film which is effective in retarding fungal growth on food packaged within such film.

5 No elaborate coating means and no heat treatments are necessary to release fungicides from the films.

The polymers suitable for this invention are any thermally stable, thermoplastic polymers which are low in crystallinity, so that when made into  
10 films of 0.2 to 3.0 mil thickness form clear or near-clear films. Near-clear means having a haze level of less than 15% as measured by ASTM D-1003. Suitable polymers which can provide near-clear films include conventional free-radical low density polyethylene, linear low density polyethylene including so-called ultra low density linear polyethylene, these linear polyethylenes made  
15 using either co-ordination catalysts or metallocene catalysts, copolymers of ~~ethylene~~ with up to about 40 weight percent of vinyl acetate, copolymers of ethylene with up to about 25 weight percent of the unsaturated carboxylic acids acrylic acid or methacrylic acid (herein summarily referred to as (meth)acrylic acid). The latter acid copolymers may optionally contain an alkyl acrylate  
20 whose alkyl group contains from 1 to 8 carbon atoms in an amount of up to 40 weight percent, provided the total comonomer content - acid plus acrylate - is no more than 50 weight percent. The acid copolymers may also have from 10 to 70 percent of their acid groups neutralized to form ionomers with metal ions including sodium, zinc, magnesium or lithium, or a mix of these. Metals are not  
25 readily extractable from ionomers. Nevertheless, lithium ionomers are not FDA approved, and lithium ionomers are less preferred for the package films of this invention. Such acid copolymers are sold, for example, under the tradename of Nucrel® and ionomers under the tradename Surlyn® ionomer resins, by the Du Pont Company.

30 All of these polymers are thermoplastic, and melt below 250°C. They may be readily extrusion blended with the fungicides of this invention, using conventional mixing extruders or other conventional melt-mixing equipment. Melt temperatures of less than 200°C are preferable for blending the free acids which are more volatile than metal salts. For metal salts,  
35 temperature used may be higher than 200°C.



Suitable fungicides are those which are well known non-toxic fungicides. They include benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, and sorbic acid as well as any non-toxic metal salts of those acids, especially calcium, sodium and potassium salts, as well as 1 to 4 carbon-alkyl alkyl esters of those acids as well as similar propionic acid salts and alkyl esters. Propionic acid itself has a boiling point of 141°C and is excessively volatile. Benzoic and sorbic acid have boiling points of about 249 and 228°C, and melting points of 122 and 134°C respectively. Such acids can be subject to considerable loss, and hence wasteful loss due to volatilization when the melt temperature of the thermoplastic during extrusion blending is much above 200°C. However, unlike their metal salts, which are higher melting, they will be molten at extrusion temperatures, and will tend to disperse well. It is desirable therefore to keep the melt temperature as low as is practical. Many of the suitable polymers however, can be extrusion blended at temperatures lower than 200°C. The metal salts will be less volatile, while the esters may be of comparable or slightly lower boiling points than the free acids. Since the metal salts are high melting, they will be subject to less loss during extrusion blending. On the other hand, their *melting* point is typically above 250°C, and this can result in a somewhat grainy appearance in extruded film if the fungicide is not melted or finely dispersed during melt blending.

These metal salts and esters are typically subject to partial hydrolysis to the free acid to some degree, if the food is somewhat acidic. The art suggests that it is the free acids which are particularly active as fungicides. While the salts are less volatile than the free acids, and hence blending with thermoplastics without loss of the agent is easier, since it is the free acid which is the more mycologically active, more salt will generally be required for comparable antifungal effectiveness. The amount of hydrolysis to free acid will depend on the particular salt and the particular food acidity and moisture content. Esters may be effective in their own right at levels comparable to effective levels of free acid. The amount of hydrolysis of esters, if any, will depend on the particular ester as well as the food.

It is within the skill of the artisan to balance the extrusion temperature suitable for a particular thermoplastic against the volatility of the fungicide so that an effective amount remains in the extruded film while at the same time, excessive and uneconomical loss of the fungicide does not occur.

A certain degree of volatility of the fungicidal agent is however essential for it to act on packaged materials which are not in direct contact with the packaging material. In other words, the fungicide has to volatilize and reach the surfaces of the enclosed food product, so that the fungal growth, (which is typically an aerobic and hence surface phenomenon), will be retarded.  
5 Therefore, very low volatility may mean lower effectiveness, necessitating a higher level to achieve the required level of antifungal activity. There are thus two offsetting factors; volatility for increased effectiveness in penetrating the space surrounding the food, and lack of volatility to prevent uneconomic loss  
10 during melt blending.

For a particular food, packaged in a defined way, the rate of fungal growth under defined storage conditions can, in principle be determined. However, it will be extremely difficult to package the food under precisely the same conditions unless the surrounding atmosphere is strictly controlled. When  
15 food is packaged without a consistent controlled atmosphere, the spore concentration and type entering the package is likely to vary from day to day, and from location to location. The food itself is also likely to be variable. In addition, fungal growth itself, all else being the same, is likely to be somewhat variable. In order to quantify the effectiveness of a given concentration of a given fungicide in a given thermoplastic, towards a given food, it is necessary to  
20 first define growth rate (e.g. amount of fungus developed in a given time) in an equivalent package without fungicide, then test the same food, packaged under identical conditions. While some sort of reasonable determination of retardation rate for a precisely defined package (defined food, fungicide, level, packaging atmosphere, packaging conditions, thermoplastic, melt-blending  
25 conditions, storage conditions etc.) may be possible, it is unlikely that such a test would be easy to reproduce elsewhere. Quite apart from the large number of variables needed to be controlled in the package and packaging operation, a given food is likely to be variable, even from the same source. A generic  
30 cheese, Muenster or Cheddar for example will vary even from the same manufacturer, and vary even more from one manufacturer to another.

Fungal growth will vary not just between different foods of the same type (e.g. different cheeses), but even more so between foods of different type such as between a cheese, a jam and a meat product. Jams and jellies  
35 generally have lower water activity (which will relate to the relative humidity

surrounding the product in an enclosed space) compared with cheese (about 0.75 compared with 0.87). Different food products will have quite different pH levels, and most antifungal agents, including the ones employed in this invention, tend to be most effective over somewhat different pH ranges.

5           The degree of retardation of fungal growth desired will vary from one food producer or packager to another. While it would be desirable to completely eliminate mold growth for an extended period of time on most foods, elimination of mold growth for even a moderate period of time can have an economic benefit, in that shelf-life will be increased. As indicated above, rate  
10 of growth will vary from food to food and, of course, will depend greatly on typical storage conditions which will vary for different foods. Therefore, while the data shown below may provide a rough guide to the amount of a particular fungicide needed, it will be virtually impossible to generate some index-value for a particular fungicide which can be used as a precise predictive tool by a  
15 packaged-food producer. However it is possible to carry out a reasonably well defined test, and obtain a guide as to effectiveness in retarding mold growth for a given fungicide/thermoplastic package/food combination. It will be nevertheless, generally be necessary for a given producer to carry out some brief tests on his particular product and packaging environment, under storage  
20 conditions which relate to his particular product.

Packaging of food many often be carried out under quite sterile conditions, where mold spores are present to a lesser degree than under the test conditions in the test described below in the test procedures section. Also, commercially, food packages may often be kept refrigerated. For these reasons,  
25 mold growth in the test described below can generally be expected to be greater than that which would develop in many foods under typical package and storage conditions.

~~The films of this invention~~ may be single-layer films made from the fungicide-containing thermoplastic only. However, for the vast majority of  
30 packaging uses, a fungicide-containing thermoplastic film layer will form one layer in a laminate with one or more other layers. Another layer will typically be a moisture barrier layer, and another may be an oxygen barrier layer. The fungicide-containing thermoplastic layer will form the inner, food-contact layer in bags formed from such multilayer film. The antifungal layer may be from  
35 about 0.2 to about 3 mil thick. Barrier layers are preferably also barriers to the

fungicide. Typical suitable barrier layers include poly(ethylene terephthalate), ethylene/vinyl alcohol copolymers, and amorphous nylon.

The upper limit to the amount of fungicide allowable in the film, will depend on the maximum amount of haze deemed acceptable, and by any regulation regarding the amount of agent which can be present in the food itself. Above about 10 weight percent, for many fungicide/thermoplastic combinations, haze will approach an undesirable level. A level of 10 weight percent or so is also a reasonable maximum level of fungicide from a regulation point of view. As an indication of how a limiting amount allowable in food will relate to the amount allowable in the film we can consider the following example calculation. Assume the maximum level of mold inhibitor allowed in cheese is 0.1% by weight. The maximum amount of fungicide which would be allowable in the film package enclosing it would be the amount which, if it all migrated to the cheese would give a 0.1% level in the cheese. A typical 8 ounce (227g) package of cheese requires about 130 square inches of film to package it. For a typical package film layer of 0.002 inches (2 mil) thickness, and a density of about 1.0 g/cc., this would mean the film or film layer would weigh about 4.26 grams. A 0.1% level in 227 grams of cheese is 0.227 grams. If this amount were in the package or package layer rather than the cheese, there would be 0.227 grams in 4.26 grams of package film or film layer or 5.3 weight percent fungicide in the fungicide-containing film or layer. The corresponding calculation for a typical package of bulk cheese, which has greater weight of cheese for the same weight of package works out to be about 11.5 weight percent. Thus if the regulation amount of fungicide allowable in cheese were 0.1%, which is not atypical for instance for benzoic acid in food, 5.3 and 11.5 weight percent would be allowable in the package film material.

#### Film and Bag Preparation Procedure

Bags were prepared from simple (i.e., not co-extruded or laminated multilayer) films of the near-clear fungicide-containing thermoplastic. Preparation of film and package bags was carried out as follows. Low density polyethylene (LDPE), grade Alathon® 1540, having a Melt Index of 6.5 grams/10 minutes using ASTM D 1238, (manufactured by Lyondell Petrochemical Corporation, Dallas Texas.) and 10 weight percent, based on the combined weight of LDPE and agent, of various antimicrobial/antifungal agents were compounded together using a 28 mm. twin screw extruder equipped with a

vacuum port at the front of the extruder, with a mixing section, a kneading section and a venting section. Melt temperature was about 195°C. The melt blend was extrusion cast into film of 2 mil thickness. Bags were made from the film by heat-sealing together two sheets 6 inches by 7 inches, on three sides.

5 Test Procedures.

Haze measurements were carried out using ASTM D-1003. Measurements were made both on extruded film of LDPE and ethylene vinyl acetate copolymers containing 9 weight percent vinyl acetate blended with benzoic acid and sorbic acid and on some solution cast blends of ethylene vinyl acetate containing 33 weight percent vinyl acetate and varying levels of benzoic acid and sorbic acid. Extruded films containing metal salts were somewhat grainy, but not particularly hazy, and reliable haze measurements were not achieved. Even haze measurements on extruded film proved rather variable, possible due to irregularities from the die. In any event, however, no extrusion blends with very high level of sorbic acid or benzoic acid remaining after extrusion were obtained due to loss of those volatile fungicides under the conditions used. In the case of extrusion cast films, the level of fungicide was assumed to be the amount put into the blend. Very high levels of fungicide could be obtained in such films. Cast films containing 2% and 33% benzoic acid and sorbic acid were made in order to obtain some sort of calibration of the effects of each of these particular fungicides on haze. These cast films for haze testing were made from Elvax® 3185 ethylene vinyl acetate/fungicide blend solutions in 80/20 toluene/tetrahydrofuran. Films 0.8 mil thick were cast onto 10 mil Mylar® polyester film, then the coated Mylar® was aged at 80°C for 2 minutes before measuring haze.

Testing for mold retardation was carried out using the following test method. Domestic Muenster cheese was freshly shredded with a coarse shredder, and 112 gram samples put into each bag under ambient (not sterile) laboratory conditions. The fourth side of the bag was then closed by heat sealing. The bags were then placed under room fluorescent lighting, using four 40 watt lights about 1.65 meters from the surface of the bags, which were kept at room temperature. Bags were inspected for mold growth on the cheese after 11 and 23 days. The approximate area of mold growth was determined after each of these periods. Mold growth is reported as a percentage of the total surface area of the cheese which has mold on it.

Trace metal analysis was used to determine the amount of metal salt remaining in the films after extrusion blending. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, (ICP-AES), measures fifty elements simultaneously, at the ppm/ppb range. An aqueous solution of the sample is aspirated into the center of an argon plasma, an intense electrical field that surrounds a stream of argon gas. An intense oscillating magnetic field causes the argon to ionize and create a very intense emission source. The sample is introduced into this plasma and the resulting emission spectra is measured at wavelengths that are related to each element. The amount of metal salt in the film is calculated, assuming the metal is all present as salt.

### RESULTS AND DISCUSSION OF RESULTS

Table 1 shows the mold area developed for a series of samples made from LDPE and the indicated fungicide. In these samples, 10 weight percent fungicide was put into the blends. It was anticipated there might be considerable loss of free acid or ester fungicide during extrusion blending compared with metal salts of the acid, due to the much greater volatility of the free acids. By using the same initial amount of fungicide as a guide to the loss due to volatility under similar extrusion conditions was obtained. For free benzoic acid, the amount remaining was only 0.5 - 0.7 weight percent. For the salts the amount remaining was in the region of 9 weight percent (see Table). Testing for fungal growth was carried out on these samples, despite the large difference in level of fungicide remaining in the films.

The data clearly indicate that all of the materials tested can reduce mold growth by more than 50% under the test conditions used. In several instances, mold growth was completely prevented. Thus, the simple expedient of direct melt blending of these fungicides is sufficient to provide a film which will impart fungal resistance to package contents without the need for elaborate film coating techniques, or the need to heat the film package to volatilize fungicide into the package space. Potassium sorbate, calcium propionate, methyl p-hydroxybenzoate and sodium benzoate can be seen to be particularly effective.

The data indicate that an amount of 0.5 - 0.7 weight percent of benzoic acid in LDPE film completely eliminates mold formation even after 23 days, in the shredded cheese package test used. A level of as low as 0.25 weight

percent will be significant in retarding mold growth, and a level as low as 0.15 weight percent will show some effect. A level of 0.15% will be the lowest useful level for free benzoic acid, sorbic acid and p-hydroxybenzoic acid. While levels as high as 10 weight percent can be used, generally no more than 3 weight percent will be very adequate to give high levels of antifungal effectiveness with these acids and their esters. For the metal salts of the acids, much higher levels will generally be needed. Levels of around 9 weight percent in film, based on metal analysis, gave similar mold retardant effect to about 0.5 weight percent benzoic acid. It is likely however, that a small amount of acid hydrolysis product, was also present, if not in the extruded films containing the salts, at least generated on the food surface. While 0.15 weight percent of metal salt present in the packaging film can be effective, particularly if the packaged material is highly acid and capable producing conditions leading to hydrolysis of the salt to the more effective free acid, in general levels of 3 to 10 weight percent metal salts are preferred.

Since only 0.5 to 0.7 weight percent of free benzoic acid in the final blend was left in a feed blend containing 10 weight percent acid, further blending experiments, using much lower levels of benzoic acid were carried out to see how much benzoic acid in the extruder feed blend would be needed to prepare blends with levels of benzoic acid of about this level. These tests established that much lower levels of free acid could be fed into the extruder and still obtain about this level of acid in the extruded film. Thus when 4 and 1.75 weight percent benzoic acid were fed under similar extrusion conditions into the extruder, 0.5 and 0.4-0.5 weight percent acid still remained in the extruder. Feed levels of perhaps only 50 weight percent more than the required level in extruded film could be sufficient provided minimum temperature extrusion conditions are used for the particular thermoplastic employed. Conventional experimentation to determine extrusion conditions, including melt temperature and venting conditions to minimize waste of fungicide, for each particular fungicide are readily within the skill of the artisan. Recovery and re-feeding of volatized acid is also possible.

Table 2 indicates that for benzoic acid and sorbic acid, levels of up to about 10 weight percent are not likely to cause excessive haze. Data for extruded films are limited in that films with high levels of acid were not obtained. However, cast ethylene vinyl acetate copolymer films (33% vinyl

acetate) containing 33 weight percent benzoic acid still had less than 15% haze. Sorbic acid appears to cause much higher haze, but in a cast film containing 16.7 weight percent each of benzoic and sorbic acid, i.e., far in excess of the limiting 10 weight percent fungicide claimed, haze was 23%, suggesting sorbic acid did  
5 not add excessively to haze at a 16.7 weight percent level, and that 10% sorbic acid would have acceptably low haze. Sorbic acid at 2 weight percent level in cast film gave very low haze of only 3.3%.



TABLE 1MOLD DEVELOPMENT ON FOOD PACKAGED IN ANTIFUNGAL FILM

<u>Example #</u>	<u>Fungicide</u>	<u>Mold Type/ Area @ 11 hr.</u>	<u>Mold Type/ Area @ 10 hr.</u>	<u>Weight % fungicide in film</u>
1	none	black/11%	black/11%	-
2	sodium propionate	green/5%	green/5%	9.3%*
3	sorbic acid	black/3%	black/3%	NM
4	potassium sorbate	none	none	NM
5	calcium propionate	none	none	8.1%*
6	Me- 4-hydroxybenzoate	none	none	NM
7	Na hydrogen phosphate	green/3%	green/3%	NM
8	sodium-bisulfite	green/1.5%	green 3.5%	NM
9	sodium benzoate	none	green/3%	8.9%*
10	benzoic acid	none	none	0.5-0.7%

Footnotes to Table 1:

NM = Not Measured.

- 5 \* Calculated from metal content in film, using ICP-AES trace metal analysis.

TABLE 2  
HAZE OF VARIOUS FILMS CONTAINING FUNGICIDE

<u>Polymer</u>	<u>Fungicide</u>	<u>Weight%</u>	<u>Film</u> <u>method</u>	<u>% Haze</u>
Alathon 1540	None	-	Extruded	14.3
Alathon® 1540	Benzoic Acid	2 <sup>1</sup>	Extruded	9.3
Elvax® 3124	None	-	Extruded	4.0
Elvax® 3124	None	-	Blown	7.82
Elvax® 3124	Benzoic Acid	0.5 <sup>2</sup>	Extruded	5.46
Elvax® 3124	Sorbic Acid	2 <sup>1</sup>	Extruded	9.4
Elvax® 3185	None	-	Cast	3.89
Elvax® 3185	Benzoic Acid	2 <sup>2</sup>	Cast	2.6
Elvax® 3185	Benzoic Acid	33 <sup>2</sup>	Cast	13.9
Elvax® 3185	Sorbic Acid	2 <sup>2</sup>	Cast	3.3
Elvax® 3185	Sorbic Acid	33 <sup>2</sup>	Cast	71.3
Elvax® 3185	Benzoic/Sorbic	16.7/16/7 <sup>2</sup>	Cast	23.8

Footnotes to Table 2:

- 5 1. In Extruded Feed. 2. In film. L = Literature Value

Elvax® 3124 ethylene/9% vinyl acetate; Elvax® 3185 ethylene/33% vinyl acetate.

CLAIMS

1. A film comprising at least one layer, the at least one layer formed from a composition comprising a blend of
- 5 (a) a thermoplastic selected from the group consisting of low density polyethylene, linear low density polyethylene, ethylene vinyl acetate copolymers, ethylene (meth)acrylic acid copolymers and sodium, zinc, magnesium or lithium ionomers of ethylene (meth)acrylic acid copolymers,
- 10 (b) a fungicidal compound melt-blended with the thermoplastic in an amount, based on the blend, of from 0.15 to 10 weight percent, the fungicide selected from the group consisting of sorbic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid, non-toxic metal salts of those acids, 1 to 4-carbon-alkyl alkyl esters of those acids, propionic acid non-toxic metal salts and propionic acid 1 to 4-carbon-alkyl alkyl esters,
- 15 the at least one layer having a haze level of 15% or below.
2. The composition of claim 1 wherein the fungicide is sorbic acid, benzoic acid or p-hydroxybenzoic acid, present at a level of from 0.15 to 3 weight percent.
- 20 3. The composition of claim 1, wherein the fungicide is a non-toxic metal salt of sorbic acid, benzoic acid, p-hydroxybenzoic acid or propionic acid, present at a level of from 0.15 to 10 weight percent.
- 25 4. The composition of claim 3 wherein the non-toxic metal salt is present at a level of from 3 to 10 weight percent.
5. A heat-sealable or closeable, heat-sealed bag for packaging fungi-prone foods, the bag formed from the film of claim 1, with the proviso
- 30 that if the film has more than one layer, the inner layer of the bag is the fungicide containing layer.
6. A method of retarding fungal growth on a fungi-prone food product, consisting essentially of:
- 35 (a) providing the bag of claim 5,

- (b) inserting the fungi-prone food product,
- (c) sealing the bag using heat-seal or non heat-seal methods.